Farbreaktionen bei der Hydrolyse von Säureanhydriden.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Leipzig

vorgelegt von

Hermann Reichel

aus **Grimma** i. Sa.

ACAD. LIBRAT. BIBL.

Weida i. Th.
Druck von Thomas & Hubert
Spezialdruckerei für Dissertationen
1910.

Angenommen von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Sektion auf Grund der Gutachten der Herren

Hantzsch und **Beckmann.**

Leipzig, den 13. Mai 1910.

Der Procancellar.

Rohn.

Meinem lieben Vater.

Vorliegende Arbeit wurde im Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig ausgeführt. Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. H. Stobbe,

für die mir jederzeit und in reichem Maße zuteil gewordene Anregung und Unterstützung meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

Einleitung 9

I. Untersuchung der bei der Hydrolyse von Säureanhydriden auftretenden intermediären Färbungen . 10

A. Ermittelung der Existenzbedingungen 10

1. Der Einfluß des Lösungsmitttels 21

2. Abhängigkeit von der Temperatur 23

3. Abhängigkeit von der Stärke der Base 23

B. Die entstehenden Produkte 25

1. In Lösung 25

2. Unter Ausschluß von Lösungsmitteln 25

C. Beziehungen zwischen Färbung und Konstitution 28

1. Der Einfluß des Anhydridskelettes 29

2. Der Einfluß der Substituenten 29

3. Der chromophore Komplex 30

Schlußfolgerung 44

Konstitutionsbestimmungen auf Grund der Farbreaktionen 46

II. Spezielle Untersuchungen über die Endprodukte der Einwirkung von Ammoniak auf Anhydride 51

Das Itakonsäureanhydrid 52

Das Phenylitakonsäureanhydrid 53

Das Diphenylitakonsäureanhydrid 54

Das Bernsteinsäureanhydrid 58

Das Maleinsäureanhydrid 58

Das Tetramethylfulgid 58

Das α-Phenyl-$\alpha.\delta.\delta$-trimethylfulgid 59

Das $\alpha.\delta$-Diphenylfulgid 59

Das $\alpha.\delta.\delta$-Triphenylfulgid 60

Das Tetraphenylfulgid 60

Das Phtalsäureanhydrid 61

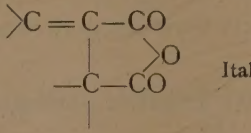
Das 1-Phenylnaphtalin-2.3-dikarbonsäureanhydrid 62

Das 1.4-Diphenylnaphtalin-2.3-dikarbonsäureanhydrid 62

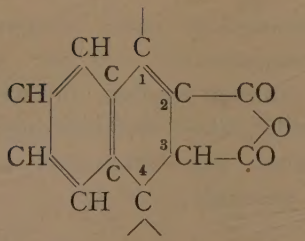
Zusammenfassung 64

Schon seit mehreren Jahren hat Stobbe[1]) die Beobachtung gemacht, daß bei der Hydrolyse einiger farbloser Säureanhydride zu den farblosen Salzen der zugehörigen Dikarbonsäuren intermediär gelbe und rote, ja selbst violette und blaue Färbungen auftreten.

Diese auffälligen Farberscheinungen zeigten sich bei Itakonsäureanhydriden und Dihydronaphtalindikarbonsäureanhydriden, die mit den von Stobbe entdeckten Fulgiden in naher Beziehung stehen, also bei Verbindungen gemäß dem Aufbau:



Typus des Itakonsäureanhydrides.

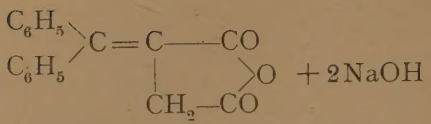


Typus des 3.4-Dihydronaphtalin-2.3-dikarbonsäureanhydrides.

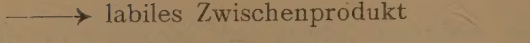
Es ist hiernach die Salzbildung aus diesen farblosen oder schwach gelben Anhydriden keine einfache Reaktion; sie zerfällt vielmehr in zwei mit einander gekuppelte Reaktionen, von denen die erste die Bildung eines farbigen Zwischenproduktes, die zweite die Bildung des farblosen Salzes der Dikarbonsäure zur Folge hat, z. B.

---

[1]) Vgl. Berl. Ber. **41**, 3720 (1908).

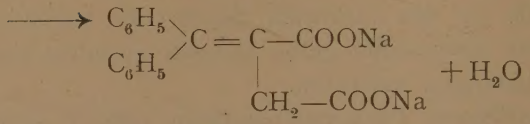


Diphenylitakonsäureanhydrid, farblos



labiles Zwischenprodukt

rotorange



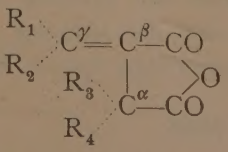
Diphenylitakonsaures Natrium, farblos.

Da ohne Zweifel Beziehungen zwischen der Konstitution dieser ungesättigten Säureanhydride und dieser neuen bisher nicht bekannten Gruppe von Farbreaktionen bestehen, hat mich Herr Professor Dr. H. Stobbe mit dem Studium dieser Reaktionen betraut.

Ich habe im ganzen 90 Dikarbonsäureanhydride in dieser Richtung untersucht.

Es galt zunächst festzustellen, unter welchen Bedingungen, in welchen Lösungsmitteln und mit welchen Basen labile farbige Körper erhalten werden, und weiterhin, welche Klassen von Anhydriden diese Erscheinung zeigen und welche Beziehung zwischen der Farbnuance und der Konstitution der Anhydride besteht.

Zur Entscheidung der ersten Frage wurden zunächst einige Anhydride von Itakonsäuren, Hydrophtalsäuren und Dihydronaphtalindikarbonsäuren untersucht, und zwar:

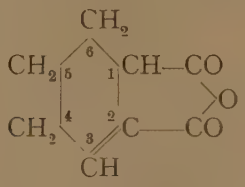


Itakonsäure-anhydride.

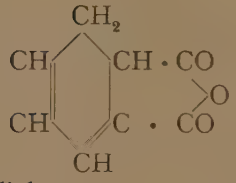
Nr.	R_1	R_2	R_3	R_4	Anhydrid der
1.	H	H	H	H	Itakonsäure
2.	C_6H_5	H	H	H	γ-Phenylitakonsäure
3.	C_6H_5	CH_3	H	H	γ-Methyl-γ-Phenylitakonsäure
4.	CH_3	C_6H_5	H	H	γ-Methyl-γ-Phenyl-Isoitakonsäure
5.	C_6H_5	H	CH_3	H	γ-Phenyl-α-Methylitakonsäure
6.	C_3H_7	H	H	H	γ-Cumylitakonsäure
7.	C_6H_5	C_6H_5	H	H	γ-Diphenylitakonsäure

ferner

Hydrophtalsäureanhydride:[1])



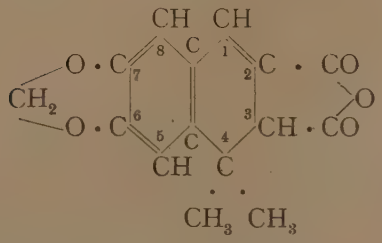
Δ-2-Tetrahydrophtalsäure-anhydrid.



Δ-2.4-Dihydrophtalsäure-anhydrid.

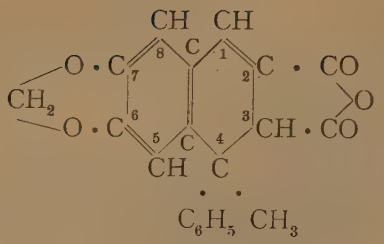
und schließlich

3.4-Dihydronaphtalin-2.3-dikarbonsäureanhydride.

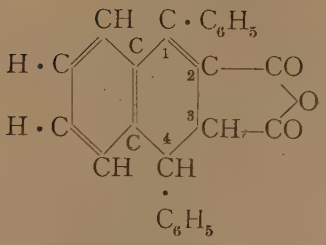


6.7-Dioxymethylen-4-dimethyl-3.4-dihydro-naphtalin-2.3-dikarbon-säureanhydrid.

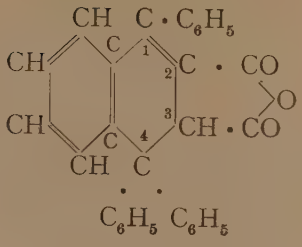
[1]) Der Liebenswürdigkeit des Herrn Geheimrat Prof. Dr. v. Baeyer verdankt Herr Prof. Dr. Stobbe Präparate der Hydrophtalsäuren, aus denen nach Ann. Chem. **258,** 145ff. und **269,** 145ff. die Anhydride hergestellt wurden.



6.7-Dioxymethylen-4-phenyl-methyl-3.4-dihydronaphtalin-2.3-dikarbonsäureanhydrid.



1.4-Diphenyl-3.4-dihydronaphtalin-2.3-dikarbonsäureanhydrid.



1-Phenyl-4-diphenyl-3.4-dihydronaphtalin-2.3-dikarbonsäureanhydrid.

Versuchsanordnung.

a) Versuche mit Natriumhydroxyd.

$\frac{n}{17}$ Lösungen der Anhydride (d. i. die für die meisten Anhydride günstigste Konzentration) in Aceton, Benzol und Chloroform werden rasch mit 1 ccm $\frac{n}{10}$ alkoholischer Natronlauge versetzt und dann die Nuance und die Zeitdauer der dabei auftretenden Färbungen kolorimetrisch bestimmt. Alkoholische, ätherische und Tetrachlorkohlenstoff-Lösungen waren $\frac{n}{68}$, weil die Anhydride in diesen Solventien schwerer löslich sind.

Als Kolorimeter diente ein innen geschwärzter, ca. 60 cm langer Zylinder, in dessen Boden sich zwei gleich große schmale Spalte befanden. Vor diesen Spalten wurde die zu prüfende Lösung und eine Vergleichsflüssigkeit in gleich weiten Reagenzröhren so angebracht, daß je ein gleichgroßes Volumen der Flüssigkeit, nicht aber der Meniskus, zu sehen war. Hinter den Reagenzröhren war eine Milchglasscheibe in einer Entfernung von 30 cm aufgestellt.

Als Vergleichsflüssigkeit diente eine gleich zusammengesetzte Lösung, die sich bereits entfärbt hatte und die also durch das dem Anhydrid entsprechende Salz der Dikarbonsäure getrübt war. Man hatte daher nur durchscheinende Flüssigkeiten zu vergleichen.

Zum Abmessen der Anhydridlösungen wurden Büretten mit $\frac{1}{100}$ ccm-Teilung verwendet.

Um während der Dauer der Versuche konstante Temperatur zu halten, wurde in einem Kellerraum gearbeitet, dessen Temperatur während der Versuche nur

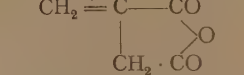
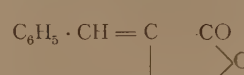
innerhalb eines Grades schwankte. Bei den Versuchen bei 0° wurde an einem Wintertage im Freien gearbeitet.

b) Versuche mit anderen Basen.

Die unter a genannten Anhydridlösungen wurden versetzt mit 1 ccm $\frac{n}{10}$ alkoholischer Lösung von Natriumäthylat, Kaliumhydroxyd, Ammoniak oder Piperidin, beziehungsweise mit 1 ccm $\frac{n}{10}$ Lösungen von Ammoniak und Piperidin in Aceton, Äther, Benzol, Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff.

Die in folgenden Tabellen angeführten Werte sind das Mittel aus mehreren Beobachtungen.

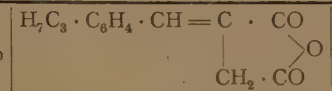
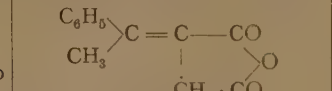
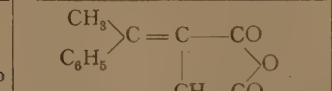
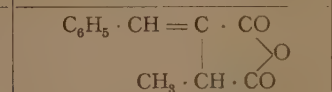
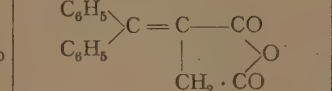
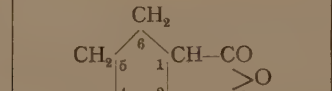
Tabelle I: Anhydrid in Acetonlösung.

Versuchstemperatur	Je 1 Mol Anhydrid	Gelöst in ccm Aceton	Dauer und Nuance der Färbung auf Zusatz von		
			Natriumhydroxyd in Alkohol	Ammoniak in Aceton	Piperidin in Aceton
0°	 Itakonsäureanhydrid	0,05	2″ hellgelb		
		0,55	4″ „		
		1,05	5″ „		
		2,05	7″ „		
+18°	 γ-Phenylitakonsäureanhydrid [1])	0,05	17″ gelb		
		0,55	64″ „		
		1,05	122″ „		
		1,55	195″ „		
		2,05	225″ „		
		2,55	250″ „		
		3,05	270″ „		
		4,05	310″ „		

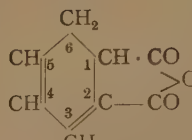
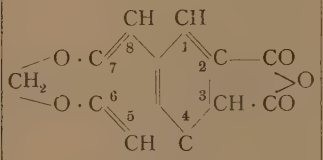
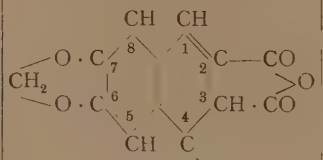
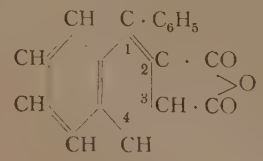
[1]) Ganz analog, mit etwas kürzerer Dauer, verläuft die Reaktion, wenn das Phenylitakonsäureanhydrid in Methyläthylketon oder Methylpropylketon gelöst ist.

Versuchstemperatur	1 Mol. Anhydrid in ccm	Dauer und Nuance der Färbung auf Zusatz von Natriumhydroxyd in Alkohol zur Lösung des Anhydrides in	
		Methyläthylketon	Methylpropylketon
18°	0,05	17″ gelb	16″ gelb
	0,55	43″ „	38″ „
	1,05	55″ „	64″ „
	1,55	56″ „	80″ „
	2,05	70″ „	85″ „

Fortsetzung von Tabelle I.

Versuchstemperatur	Je 1 Mol. Anhydrid	Gelöst in ccm Aceton	Dauer und Nuance der Färbung auf Zusatz von		
			Natriumhydroxyd in Alkohol	Ammoniak in Aceton	Piperidin in Aceton
+ 18°		0,05	23″ gelb	18″ gelb	1″ gelb
	γ-Cumylitakonsäureanhydrid	1,05	35″ „	25″ „	5″ „
+ 18°		0,05	sofort verschwindend gelborange		
		1,05	3″ gelborange	—	—
		2,05	5″ „	—	—
	γ-Phenyl-γ-Methylitakonsäureanhydrid	3,05	8″ „	—	—
+ 18°		0,05	sofort verschwindend gelborange		
		1,05	1″ gelborange	—	—
		2,05	2″ „	—	—
	γ-Methyl-γ-Phenyl-Isoitakonsäureanhydrid	3,05	4″ „	—	—
		0,05	3″ gelborange	sofort verschwindend gelb	2″ gelb
	γ-Phenyl-α-Methylitakonsäureanhydrid	1,05	5″ „	2″ gelb	2″ „
+ 18°		0,05	8″ rotorange	sofort verschwindend	2″ orange
		0,55	25″ „		
		1,05	42″ „	2″ gelb	3″ „
	Diphenylitakonsäureanhydrid	2,05	63″ „		
0°	dasselbe	0,05	35″ rotorange	2″ orange	3″ orange
		0,55	74″ „		
		1,05	118″ „	4″ „	10″ „
		2,05	142″ „		
+ 13°		0,05	2″ gelb	—	sofort verschwindend
		1,05	5″ „	—	„
	Δ-2-Tetrahydrophtalsäureanhydrid				

Fortsetzung von Tabelle I.

Versuchstemperatur	Je 1 Mol. Anhydrid	Gelöst in ccm Aceton	Dauer und Nuance der Färbung auf Zusatz von		
			Natriumhydroxyd in Alkohol	Ammoniak in Aceton	Piperidin in Aceton
+ 13°		0,05	30" karmin	4" karmin	sofort verschwindend
		1,05	35" „	5" „	„
	Δ-2.4-Dihydrophtalsäureanhydrid				
+ 13°		0,05	sofort verschwindend rosa	—	—
		1,05	„	—	—
	6.7-Dioxymethylen-4-dimethyl-3.4-dihydronaphtalin-2.3-dikarbonsäureanhydrid				
+ 13°		0,05	15" rot	15" rot	—
		1,05	15" „	15" „	—
	6.7-Dioxymethylen-4-phenyl-4-methyl-3.4-dihydronaphtalin-2.3-dikarbonsäureanhydrid				
+ 13°		0,05	265" himbeerrot	195" himbeerrot	5" himbeerrot
		1,05	396" himbeerrot	243" himbeerrot	8" himbeerrot
	1.4-Diphenyl-3.4-dihydronaphtalin-2.3-dikarbonsäureanhydrid				

Fortsetzung von Tabelle I.

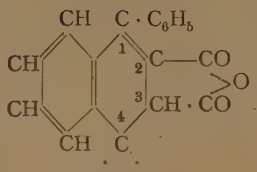
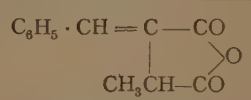
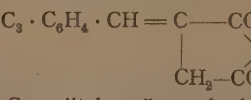
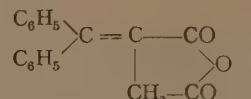
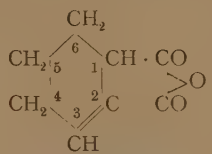
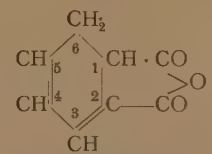
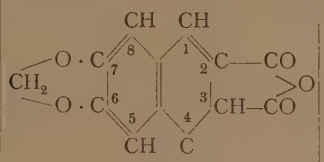
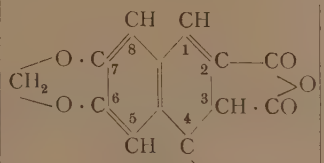
Versuchstemperatur	Je 1 Mol. Anhydrid	Gelöst in ccm Aceton	Dauer und Nuance der Färbung auf Zusatz von		
			Natriumhydroxyd in Alkohol	Ammoniak in Aceton	Piperidin in Aceton
+ 13°	 1-Phenyl-4-diphenyl-3.4-dihydronaphtalin-2.3-dikarbonsäureanhydrid	0,05	5130" rubinrot	2535" rubinrot	92" rubinrot

Tabelle II: Anhydrid in alkoholischer Lösung.

Versuchstemperatur	Je 1 Mol. Anhydrid	Gelöst in ccm Alkohol	Dauer und Nuance der Färbung auf Zusatz von		
			Natriumhydroxyd in Alkohol	Ammoniak in Alkohol	Piperidin in Alkohol
+ 18°	 α-Methyl-γ-phenyl-itakonsäureanhydrid	0,05	2" gelborange	1" gelb	sofort verschwindend
		1,05	4" „	1" „	—
+ 18°	 γ-Cumylitakonsäureanhydrid	0,05	3" gelb	1" gelb	sofort verschwindend
		1,05	5" „	2" „	—
+ 18°	 Diphenylitakonsäureanhydrid	0,05	7" rotorange	1" gelb	sofort verschwindend
		1,05	9" „	2" „	1" gelb
± 0°	dasselbe	0,05	9" rotorange	3" gelb	sofort verschwindend
		1,05	15" „	6" „	1" gelb

Fortsetzung von Tabelle II.

Versuchstemperatur	Je 1 Mol. Anhydrid	Gelöst in ccm Alkohol	Dauer und Nuance der Färbung auf Zusatz von		
			Natriumhydroxyd in Alkohol	Ammoniak in Alkohol	Piperidin in Alkohol
+13°	 *Δ*-2-Tetrahydrophtalsäureanhydrid	0,05	1″ gelb	—	—
		1,05	2″ „	—	—
+13°	 *Δ*-2.4-Dihydrophtalsäureanhydrid	0,05	15″ karmin	3″ karmin	—
		1,05	18″ „	4″ „	—
+13°	 6.7-Dioxymethylen-4-dimethyl-3.4-dihydronaphtalin-2.3-dikarbonsäureanhydrid	0,05	—	—	—
		1,05	—	—	—
+13°	 6.7-Dioxymethylen-4-phenyl-4-methyl-3.4-dihydronaphtalin-2.3-dikarbonsäureanhydrid	0,05	sofort verschwindend rot	—	—
		1,05	„	—	—

Fortsetzung von Tabelle II.

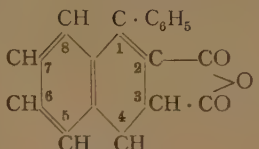
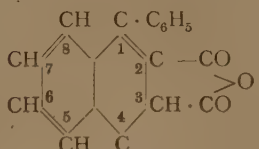
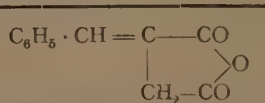
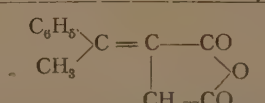
Versuchstemperatur	Je 1 Mol. Anhydrid	Gelöst in ccm Alkohol	Dauer und Nuance der Färbung auf Zusatz von		
			Natriumhydroxyd in Alkohol	Ammoniak in Alkohol	Piperidin in Alkohol
+ 13°	 1.4-Diphenyl-3.4-dihydronaphtalin-2.3-dikarbonsäureanhydrid	0,05	165" himbeerrot	66" himbeerrot	3" himbeerrot
		1,05	—	—	—
+ 13°	 1-Phenyl-4-diphenyl-3.4-dihydronaphtalin-2.3-dikarbonsäureanhydrid	0,05	2040" rubinrot	572" rubinrot	90" rubinrot

Tabelle III: Anhydrid in Benzollösung.

Versuchstemperatur	Je 1 Mol. Anhydrid	Gelöst in konz. Benzol	Dauer und Nuance der Färbung auf Zusatz von Natriumhydroxyd in Alkohol
18°	 γ-Phenylitakonsäureanhydrid	0,05	10" gelb
		0,55	8" „
		1.05	6" „
		2,05	5" „
18°	 γ-Phenyl-γ-methylitakonsäureanhydrid	0,05	sofort verschwindend gelb
		1,05	„ „ „

Fortsetzung von Tabelle III.

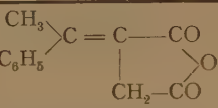
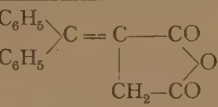
Versuchstemperatur	Je 1 Mol. Anhydrid	Gelöst in konz. Benzol	Dauer und Nuance der Färbung auf Zusatz von Natriumhydroxyd in Alkohol
18°	 γ-Methyl-γ-phenyl-isoitakonsäureanhydrid	0,05 1,05	sofort verschwindend gelb „ „ „
18°	 Diphenylitakonsäureanhydrid	0,05 0,55 1,05 2,05	7″ rotorange 6″ „ 5″ „ 5″ „

Tabelle IV: Anhydrid in Chloroformlösung.

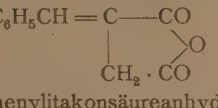
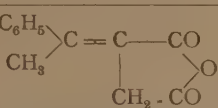
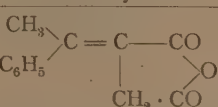
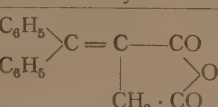
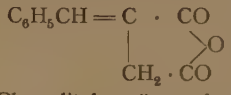
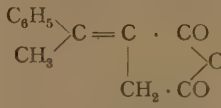
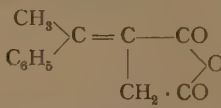
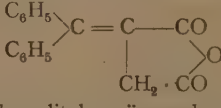
Versuchstemperatur	Je 1 Mol. Anhydrid	Gelöst in ccm Chloroform	Dauer und Nuance der Färbung auf Zusatz von Natriumhydroxyd in Alkohol
18°	 γ-Phenylitakonsäureanhydrid	0,05 0,55 1,05 1,55 2,05	9″ gelb 6″ „ 5″ „ 4″ „ 4″ „
18°	 γ-Phenyl-γ-methylitakonsäureanhydrid	0,05 1,05	sofort verschwindend gelb „ „ „
18°	 γ-Methyl-γ-phenylisoitakonsäureanhydrid	0,05 1,05	sofort verschwindend gelb „ „ „
18°	 Diphenylitakonsäureanhydrid	0,05 0,55 1,05	5″ rotorange 4″ „ 3″ „
0°	dasselbe	0,05 0,55 1,05	11″ orange 8″ „ 7″ „

Tabelle V: Anhydrid in Tetrachlorkohlenstoff.

Versuchstemperatur	Je 1 Mol. Anhydrid	Gelöst in ccm Tetrachlorkohlenstoff	Dauer und Nuance der Färbung auf Zusatz von Natriumhydroxyd in Alkohol
18°	 γ-Phenylitakonsäureanhydrid	0,05 1,55 1,05 2,05	8″ gelb 7″ „ 6″ „ 5″ „
18°	 γ-Phenyl-γ-methylitakonsäureanhydrid	0,05 1,05	sofort verschwindend gelb „ „ „
18°	 γ-Methyl-γ-phenylisoitakonsäureanhydrid	0,05 1,05	sofort verschwindend gelb „ „ „
18°	 Diphenylitakonsäureanhydrid	0,05 0,55 1,05	4″ rotorange 3″ „ 2″ „

Bei Betrachtung der vorstehenden Tabellen macht sich zunächst ein Einfluß des Lösungsmittels auf die Beständigkeit der farbigen Zwischenprodukte bemerkbar. Es ist z. B. das rotorange Zwischenprodukt aus Diphenylitakonsäureanhydrid (Tabelle I—V) bei Einwirkung von 1 ccm alkoholischer Natronlauge auf das geringe Volumen von 0,05 ccm Anhydridlösung in Aceton 8 Sekunden, in Alkohol und Benzol 7″, in Chloroform 5″ und in Tetrachlorkohlenstoff 4″ sichtbar. Hieraus geht hervor, daß das Zwischenprodukt bei Gegenwart von Aceton am beständigsten, bei Gegenwart von Tetrachlorkohlenstoff am wenigsten beständig ist. Noch deutlicher wird der Unter-

schied, wenn 1 ccm alkoholische Natronlauge mit 1,05 ccm der Anhydridlösung, also ungefähr gleiche Volumina der beiden Flüssigkeiten, gemengt werden. In diesem Falle, in dem also die Anhydridlösungsmittel der alkoholischen Natronlauge gegenüber in weit größerer Menge vorhanden sind, ist die Dauer der Färbungen bei Gegenwart von Aceton 42 Sekunden, Alkohol 9", Benzol 5", Chloroform 3", Tetrachlorkohlenstoff 2".

Vergleicht man diese beiden Zahlenreihen, so ergibt sich: Je größer der Prozentsatz des Acetons gegenüber dem Alkohol ist, desto größer ist die Beständigkeit des farbigen Produktes. Aceton konserviert also das Zwischenprodukt, Benzol, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff wirken entgegengesetzt; eine Vergrößerung ihres Volumens gegenüber dem Alkohol setzt die Existenzdauer der Zwischenprodukte herab.

Dieser Einfluß des Lösungsmittels tut sich auch dar, wenn man die anderen Basen, Ammoniak und Piperidin, in Betracht zieht. Man hat dabei noch den Vorteil, die Reaktion in homogenen Lösungsmitteln beobachten zu können. Bei Einwirkung von 1 ccm Acetonlösung von Ammoniak auf 0,05 ccm Acetonlösung des 1-Phenyl-4-diphenyl-3.4-dihydronaphtalin-2.3-dikarbonsäureanhydrides ist das rubinrote Zwischenprodukt (Tabelle I) 2535 Sekunden sichtbar, bei Einwirkung von 1 ccm alkoholischer Ammoniaklösung auf die alkoholische Lösung des Anhydrides (Tabelle II) 572", und weiter: bei Einwirkung von 1 ccm Acetonlösung von Piperidin auf 0,05 ccm Acetonlösung des 1.4-Diphenyl-3.4-dihydronaphtalin-2.3-dikarbonsäureanhydrides ist das himbeerrote Zwischenprodukt (Tabelle I) 5 Sekunden sichtbar, bei Einwirkung von 1 ccm alkoholischer Piperidinlösung auf das Anhydrid in alkoholischer Lösung 3".

Bei Vergleich dieser Zahlen zeigt sich, daß wiederum die Färbung in der Acetonlösung beständiger ist als in der alkoholischen. Verwendet man die Basen Ammoniak und Piperidin, so werden farbige Produkte auch nur in Aceton-

oder alkoholischer Lösung beobachtet, niemals bei Lösungen in Benzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Äther.[1])

Durch Erniedrigung der Temperatur wird die Reaktionsgeschwindigkeit chemischer Prozesse herabgesetzt. Infolgedessen ist auch bei 0° die Existenzdauer der farbigen Produkte sowohl in Aceton- und alkoholischer als auch in Chloroformlösung größer, und zwar bei einer Differenz von 18° zwei bis viermal so groß, nämlich beim Diphenylitakonsäureanhydrid z. B. in 0,05 ccm Acetonlösung bei Einwirkung von 1 ccm alkoholischer Natronlauge bei 18°: 8 Sekunden, bei 0° 35 Sekunden, oder in 0,05 ccm alkoholischer Lösung bei Einwirkung von 1 ccm alkoholischer Ammoniaklösung bei 18°: 1 Sekunde, bei 0°: 3 Sekunden.

Bei Betrachtung der Tabelle II erkennt man weiterhin deutlich den Einfluß der Stärke der Base sowohl auf die Existenzdauer als auch auf die Nuance der Zwischenprodukte. So erhält man beim Diphenylitakonsäureanhydrid bei Einwirkung von 1 ccm alkoholischer Natronlauge auf 0,05 ccm alkoholische Anhydridlösung eine rotorange Färbung für 7 Sekunden, bei Einwirkung von 1 ccm alkoholischer Ammoniak- bez. Piperidinlösung eine gelbe Färbung für 1 Sekunde, bez. sofort verschwindend. Einige Anhydride, u. a. das Δ-2-Tetrahydrophtalsäureanhydrid lassen bei Reaktion mit Ammoniak bez. Piperidin in Acetonlösungen Färbungen ganz vermissen. Die Zwischenprodukte, die durch Natriumhydroxyd gebildet werden, sind im Durchschnitt 3 mal so beständig wie die durch Ammoniak, die durch Piperidin verursachten Färbungen sind im allgemeinen von sehr kurzer Dauer, Pyridin vermag überhaupt keine farbigen Zwischenprodukte zu bilden.

---

[1]) Ausnahmen sind das 1.4-Diphenyl-3.4-dihydronaphtalin-2.3-dikarbonsäureanhydrid und das 1-Phenyl-4-diphenyl-3.4-dihydronaphtalin-2.3-dikarbonsäureanhydrid, die in ätherischer sowohl als auch in Benzollösung bei Einwirkung von Piperidin in den gleichen Lösungsmitteln für einen Augenblick oder für die Dauer einer Sekunde die Bildung farbiger Körper beobachten ließen. Im Vergleich zu der minutenlangen Beständigkeit in alkoholischer oder Acetonlösung kommen diese Werte nicht in Betracht.

Dem Natriumhydroxyd verhalten sich in jeder Hinsicht gleich Natriumäthylat und Kaliumhydroxyd.

Das molare Verhältnis von Base und Anhydrid zu einander scheint keinen oder doch nur ganz unwesentlichen Einfluß auf die Dauer der Farberscheinung zu haben. Man ersieht das aus folgenden Versuchen, die mit Phenylitakonsäureanhydrid angestellt wurden.

Man gibt zu 1 ccm $\frac{n}{10}$ alkoholischer Natronlauge 0,00014 g Anhydrid in 0,05 ccm Lösungsmittel ($\frac{n}{17}$-Lösung) und mißt die Zeit bis zum Verschwinden der Färbung. Dann gibt man zu dieser Reaktionsflüssigkeit wieder 0,00014 g Anhydrid in 0,05 ccm Lösungsmittel, beobachtet die Dauer der Färbung, und so fährt man fort. Von den zu Anfang des Versuches als vorhanden angenommenen 66 Mol. Natriumhydroxyd wird nach jeder Zugabe 1 Mol. neutralisiert.

Tabelle VI: Anhydrid in Acetonlösung.

Versuchstemperatur	Je 1 Mol. Anhydrid	Gelöst in ccm Aceton	Dauer der Färbung bei Einwirkung von 1 ccm alkoholischer Natronlauge enthaltend				
			66 Mol. nach Tab. I Spalte I	57 Mol.	46 Mol.	35 Mol.	1 Mol.
	$C_6H_5-CH=C-CO$	0,05	17 Sek.				
	$>O$	0,55	64 „	59″			
18°	CH_2-CO	1,05	122 „		125″		
	γ-Phenylitakonsäure-	1,55	195 „			180″	
	anhydrid	3,05	270 „				
	61 Mol. des Anhydrides:	3,05					260″

Tabelle VII: Anhydrid in Chloroformlösung.

Versuchstemperatur	Je 1 Mol. Anhydrid	Gelöst in Chloroform	Dauer der Färbung bei Einwirkung von 1 ccm alkoholischer Natronlauge enthaltend			
			66 Mol. nach Tab. IV	57 Mol.	46 Mol.	25 Mol.
	$C_6H_5 \cdot CH=C-CO$	0,05	9 Sek.			
	$>O$	0,55	6 „	6″		
18°	CH_2-CO	1,05	5 „		5″	
	γ-Phenylitakonsäure-anhydrid	2,05	4 „			4″

Nach Tabelle I, Spalte 1 erhält man mit Phenylitakonsäureanhydrid in Acetonlösung in 0,55 ccm Lösung Färbung auf die Dauer von 64 Sekunden, in 1,05 ccm Lösung während 122 Sekunden, in 1,55 ccm Lösung während 195 Sekunden. Annähernd genau die gleichen Zeiten werden in der Tabelle VI beobachtet, nämlich in 0,55 ccm Lösung 59 Sekunden, in 1,05 ccm 125 Sekunden, in 1,55 cm Lösung 180 Sekunden, trotzdem in diesem Falle das Verhältnis der Mengen Anhydrid zu Base bei jedem Versuch ein anderes ist. Ebenso in Chloroformlösung.

Versetzt man die Lösung von 1 Mol. Phenylitakonsäureanhydrid in 3,05 ccm Aceton mit 1 ccm $\frac{n}{10}$ alkoholischer Natronlauge, 66 Mol. Natriumhydroxyd, so kann man die Färbung nach Tabelle I bei 18° 270 Sekunden beobachten. Gibt man andererseits bei derselben Temperatur zu der Lösung von 61 Mol. des Anhydrides in 3,05 ccm Aceton 1 ccm alkoholische Natronlauge, enthaltend 1 Mol. Natriumhydroxyd, so hält die Färbung 260 Sekunden an (Tabelle VI). Daraus geht hervor, daß nicht das molare Verhältnis von Anhydrid zu Base, sondern das in der Reaktionsflüssigkeit vorhandene Volumenverhältnis von Aceton zu Alkohol bez. Alkohol zu Chloroform (Tabellen VI und VII) maßgebend für die Dauer der Färbungen ist.

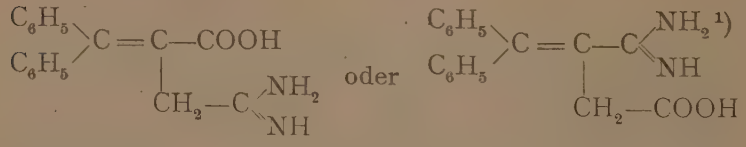
Nach den oben angegebenen Zeiten ist in den Reaktionsflüssigkeiten das ursprüngliche Anhydrid nicht mehr vorhanden; es hat sich bei Anwendung von alkoholischer Natronlauge das Natriumsalz der Dikarbonsäure ausgeschieden. Bei Anwendung von Ammoniak in den genannten Lösungsmitteln resultiert das Ammoniumsalz der Aminosäuren, während bei Verwendung von Piperidinlösungen das Piperidinsalz der Dikarbonsäuren abgeschieden wird.

Da die Bildung dieser Salze aus den farbigen Zwischenprodukten meist zu schnell erfolgt, so mußte man auf eine

Isolierung oder Reingewinnung der farbigen Produkte aus den Lösungen verzichten und vielmehr versuchen die Anhydride mit den Basen bei Ausschluß eines Lösungsmittels reagieren zu lassen. Zu diesem Zwecke habe ich daher Piperidin, gasförmiges Ammoniak und flüssiges Ammoniak auf die Anhydride einwirken lassen.

Wird z. B. Diphenylitakonsäureanhydrid mit Piperidin übergossen, so bildet sich an der Oberfläche der Substanz eine orange Zone, die aber bei jedesmaligem Schütteln schnell verschwindet. Ist kein festes Anhydrid mehr vorhanden, so resultiert eine farblose Lösung des diphenylitakonsauren Piperidins in Piperidin.

Leitet man trockenes Ammoniak über das gepulverte Diphenylitakonsäureanhydrid, so verändert sich die Substanz bei gewöhnlicher Temperatur scheinbar nicht, ebensowenig bei 0°. Erst unterhalb —5° färbt sich das Anhydrid anfangs gelb, dann orange und schließlich rotorange. Bei diesen Temperaturen ist diese Färbung für längere Zeit beständig. Die Wägung der orangefarbigen Substanz ergibt eine Gewichtszunahme gegenüber der Menge des angewandten Anhydrides, die aber je nach Dauer der Ammoniakeinwirkung eine verschiedene ist. Das rotorange Produkt ist also nicht einheitlich. Bei Extraktion mit Äther geht unverändertes Diphenylitakonsäureanhydrid in Lösung, während das farblose Ammoniumsalz der Diphenylitakonamidinsäure ungelöst bleibt.



[1]) Es sind nach diesen Strukturformeln 2 Isomere zu erwarten. Tatsächlich wurde einmal neben der immer entstehenden Amidinsäure (Fp. 142°) eine andere stickstoffhaltige Säure Fp. 136° erhalten. Ich kann jedoch über ihre Zusammensetzung nichts angeben, da die gewonnene Menge zu einer Analyse nicht ausreichte.

Leitet man erschöpfend unterhalb —5° Ammoniak über das Anhydrid, bis keine Gewichtszunahme mehr erfolgt, so tritt trotz Abkühlung schließlich doch auch Aufhellung ein. Die weiße Masse besteht dann nur aus dem Ammoniumsalz der Diphenylitakonamidinsäure. Aufgenommen worden sind dann 3 Mol. Ammoniak pro 1 Mol. Anhydrid.

Eine allmähliche Aufhellung hat auch statt, wenn die rotorange Masse über 0° hinaus erwärmt wird, eine sofortige beim Eintragen der Masse in Lösungsmittel.[1]) Es resultieren immer unverändertes Anhydrid und das Ammoniumsalz der Diphenylitakonamidinsäure. Die Einwirkung des Ammoniaks auf das Anhydrid ist also unterhalb —5° ganz entsprechend dem pag. 10 gegebenen Schema keine einfache Reaktion, sondern setzt sich vielmehr aus zwei verschiedenen Reaktionen zusammen. Unter den gegebenen Bedingungen ist das rotorange Zwischenprodukt niemals ausschließlich gebildet, sodaß also schon beim Auftreten der Färbung das Ammoniumsalz zu kleinen Mengen entstanden ist, und andererseits bei der letzten Wahrnehmung der Färbung sich noch unverändertes Anhydrid in Spuren vorfindet.

Oberhalb —5° entsteht dieses Ammoniumsalz aus Ammoniak und Diphenylitakonsäureanhydrid direkt.

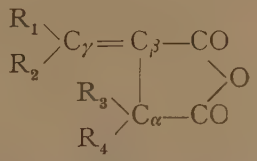
Läßt man auf die Anhydride in ätherischer Suspension flüssiges Ammoniak einwirken, so werden die farbigen Zwischenprodukte sofort gebildet; aus Diphenylitakonsäureanhydrid z. B. entsteht sofort das rotorange Zwischenprodukt. Dieses löst sich mit roter Farbe in flüssigem Ammoniak auf. Die rote Lösung läßt sich leicht von dem farblosen Äther trennen, sie hellt sich bald auf und nach Abdunsten des Ammoniaks hinterbleibt das Ammoniumsalz der Diphenylitakonamidinsäure.

---

[1]) Thermochromie liegt nicht vor. Die aufgehellte Substanz färbt sich bei Abkühlung nicht wieder.

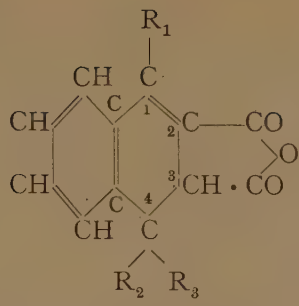
Es zeigt sich also, daß auch bei Ausschluß von Lösungsmitteln und bei großer Temperaturerniedrigung kein einheitliches farbiges Produkt isoliert werden kann. Ich habe daher weitere derartige Versuche aufgegeben und nun die Beziehungen aufzufinden versucht, die zwischen der Farbnuance der Zwischenprodukte und der Konstitution der Anhydride bestehen.

Zu diesem Zwecke wurden zunächst wieder die farbigen Zwischenprodukte einiger Itakonsäureanhydride und der 3.4-Dihydronaphtalin-2.3-dikarbonsäureanhydride näher betrachtet. Sie wurden sämtlich dargestellt in Acetonlösung nach Versuchsanordnung a, pag. 13.



Itakonsäureanhydride:

R_1	R_2	R_3	R_4	Farbe des Anhydrides	Farbe des Zwischenproduktes
H	H	H	H	farblos	hellgelb
H	H	CH_3	H	„	zitronengelb
CH_3	CH_3	H	H	„	hellgelb
C_6H_5	H	H	H	„	gelb
C_6H_5	CH_3	H	H	„	„
C_6H_5	H	CH_3	H	„	gelborange
$C_6H_5 \cdot CH$ ‖ CH	H	H	H	„	„
C_6H_6	C_5H_5	H	H	„	rotorange
C_6H_4 | C_6H_4 > C		CH_3	H	grünlichgelb	ultramarin



3.4-Dihydronaphtalin-
2.3-dikarbonsäureanhydride

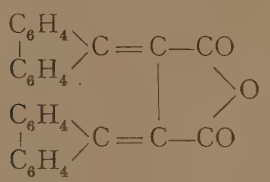
R_1	R_2	R_3	Farbe des Anhydrides	Farbe des Zwischenproduktes
CH_3	CH_3	CH_3	farblos	rosa
H	C_6H_5	H	„	rot
C_6H_5	C_6H_5	H	„	himbeerrot
C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5	„	rubinrot

Man ersieht aus diesen Zusammenstellungen, daß bei den Itakonsäureanhydriden in der Hauptsache gelbe und orange, bei den Dihydronaphtalindikarbonsäureanhydriden rote Zwischenprodukte gebildet werden, daß also zunächst das Dihydronaphtalindikarbonsäureanhydrid-Radikal eine größere farbvertiefende Wirkung ausübt als das Radikal des Itakonsäureanhydrides. Das Zwischenprodukt aus Itakonsäureanhydrid ist hellgelb. Wird eins seiner γ-Wasserstoffatome durch ein Phenyl substituiert, so treten tiefgelbe Färbungen auf, zwei Phenyle bewirken rotorange Nuance. Ähnlich beim Dihydronaphtalindikarbonsäureanhydrid. Aus dem dreimal methylsubstituierten Anhydrid entsteht ein hellrotes Produkt; die Einführung eines Phenyls bewirkt rote, zwei Phenyle verursachen himbeerrote, drei Phenyle rubinrote Färbungen.

Hieraus folgt, daß die Phenyle eine bathochrome Wirkung auch auf die farbigen Zwischenprodukte ausüben, ebenso wie auf die Anhydride selbst. Bei letzteren fällt die Absorption hauptsächlich in den nicht sichtbaren Teil

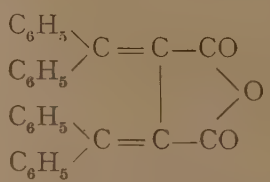
des Spektrums.[1]) Gesättigte aliphatische Radikale bringen im allgemeinen keine Änderung der Nuance hervor, die tieferen Färbungen des α-Methylitakonsäureanhydrides und des γ-Phenyl-α-methylitakonsäureanhydrides gegenüber Itakonsäureanhydrid und Phenylitakonsäureanhydrid rührt davon her, daß die Substitution am α-Kohlenstoffatom nicht gleichwertig ist der Substitution am γ-Kohlenstoffatom.

Eine Vermehrung der Äthylengruppen verursacht ebenfalls Farbvertiefung, wie man an der Farbe des Zwischenproduktes aus Cinnamenylitakonsäureanhydrid im Gegensatz zum Phenylitakonsäureanhydrid erkennt. Ebenso und zwar in noch erheblicherem Maße wirken bathochrom Diphenylenreste, die in das Itakonsäureanhydrid eingeführt, eine blaue Nuance hervorrufen. Die bathochrome Wirkung drückt sich schon in der gelben Farbe des Anhydrides aus und äußert sich auch in vielen anderen Fällen. Man vergleiche das kantharidenglänzende purpurfarbige Bisdiphenylenfulgid mit dem roten Tetraphenylfulgid.[2])



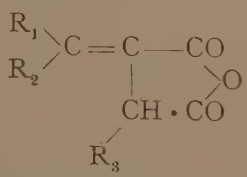
Bisdiphenylenfulgid

und



Tetraphenylfulgid.

Alle bisher erwähnten Anhydride haben folgende Atomgruppierung gemeinsam:



---

[1]) R. Lohse, Inaug.-Diss., Leipzig 1909, pag. 48.

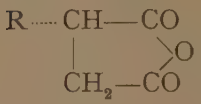
[2]) R. Lohse, ebenda, pag. 25.

Es galt nun zu erforschen, ob alle Anhydride mit solchem Formelskelett bei der Hydrolyse farbige Zwischenprodukte zu bilden vermögen, und ferner, ob nur diese und nicht auch andere Anhydride intermediäre Färbungen erkennen lassen. Deshalb wurde eine große Anzahl von Dikarbonsäureanhydriden zur Untersuchung herangezogen. Die Prüfung erfolgte immer derart, daß ihre $\frac{n}{17}$ Acetonlösungen beobachtet wurden auf ihr Verhalten gegenüber $\frac{n}{10}$ alkoholischer Natronlauge und $\frac{n}{10}$ Piperidinacetonlösung in der oben angeführten Weise, ferner auf das Verhalten der festen Anhydride gegenüber flüssigem Ammoniak.

Die von mir untersuchten Anhydride lassen sich in vier Gruppen teilen:

a) Anhydride gesättigter aliphatischer Dikarbonsäuren.
b) Anhydride aromatischer Dikarbonsäuren.
c) Anhydride ungesättigter aliphatischer Dikarbonsäuren.
d) Anhydride hydroaromatischer Dikarbonsäuren.

a) Anhydride gesättigter aliphatischer Dikarbonsäuren.



Typus des Bernsteinsäureanhydrides.

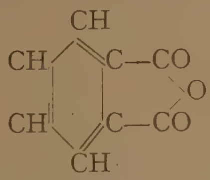
Substituent R	Verhalten gegen		
	Natriumhydroxyd	Ammoniak	Piperidin
H	farblos	farblos	farblos
CH_3	„	„	„
C_6H_5 [1])	„	„	„
$C_6H_5 \cdot CH_2$ [2])	„	„	„

[1]) Das Phenylbernsteinsäureanhydrid verdankt Herr Prof. Dr. Stobbe der Liebenswürdigkeit des Herrn Prof. Dr. Wislicenus.

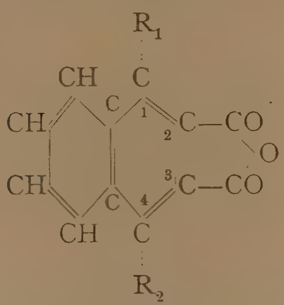
[2]) Ann. Chem. **256**, 88 (1890).

b) Anhydride aromatischer Dikarbonsäuren.

Typus



	Verhalten gegen		
	Natriumhydroxyd	Ammoniak	Piperidin
Phtalsäureanhydrid	farblos	farblos	farblos

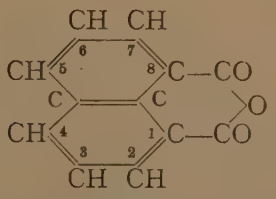


Typus der Naphtalin-2.3-dikarbonsäureanhydride.

Substituenten		Verhalten gegen		
R_1	R_2	Natriumhydroxyd	Ammoniak	Piperidin
C_6H_5	H	farblos	farblos	farblos
$C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$	H	"	"	"
C_6H_5	C_6H_5	"	"	"
$C_6H_3 \genfrac{}{}{0pt}{}{\cdot O}{\cdot O} \!\!>\! CH_2$	C_6H_5	"	"	"
$C_6H_5 \cdot CH = CH$	C_6H_5	"	"	"
$C_6H_4 \cdot \underset{(2)}{O} \cdot CH_3$	C_6H_5	"	"	"

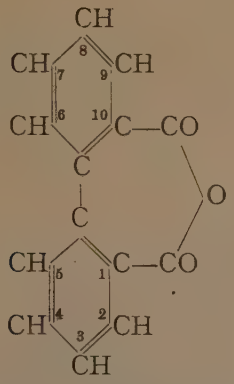
Substituenten		Verhalten gegen		
R_1	R_2	Natriumhydroxyd	Ammoniak	Piperidin
$C_6H_3 \cdot O \cdot CH_3$ (3), $O \cdot CH_3$ (4)	C_6H_5	farblos	farblos	farblos
$C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$ (2)	C_6H_5	„	„	„
$C_6H_4 \cdot NO_2$ (2)	C_6H_5	„	„	„
$C_6H_4 \cdot NO_2$ (3)	C_6H_5	„	„	„
$C_6H_4 \cdot NO_2$ (4)	C_6H_5	„	„	„

Typus



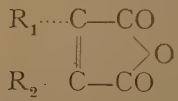
1.8-Naphtalsäureanhydrid	farblos	farblos	farblos

Typus



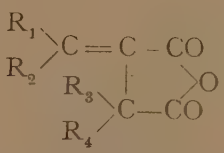
Diphensäureanhydrid	farblos	farblos	farblos

c) Anhydride α-β-ungesättigter aliphatischer Dikarbonsäuren.



Typus des Maleinsäureanhydrides.

Substituenten		Verhalten gegen		
R_1	R_2	Natriumhydroxyd	Ammoniak	Piperidin
H	H	farblos	farblos	farblos
CH_3	H	..	..	..
C_6H_5	H [1]	..	..	..
C_6H_5	C_6H_5 [1]	..	..	..
$C_6H_5 \cdot CH_2$	H [1]	..	..	..



Typus des Itakonsäureanhydrides. [2]

Substituenten				Verhalten gegen		
R_1	R_2	R_3	R_4	Natriumhydroxyd bei $+18^0$	Ammoniak	Piperidin
H	H	H	H	hellgelb (1") [4]	hellgelb	—
H	H	CH_3	H	zitronengelb (3")	grüngelb	—
CH_3	CH_3	H	H	hellgelb (fast momentan)	gelb	—
$(CH_3)_2CH$	H	H	H [3]	hellgelb (fast momentan)	gelb	—
C_6H_5	H	H	H	gelb (22")	gelb	gelb
H	C_6H_5	H	H	gelb (10")	eigelb	gelb

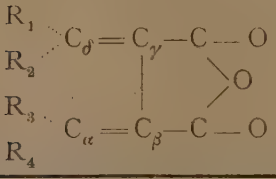
[1]) Diese Anhydride verdankt Herr Prof. Dr. Stobbe der Liebenswürdigkeit der Herren Professoren Wislicenus, Japp und Thiele.

[2]) Der besseren Übersicht wegen wurden die auf pag. 28/29 erwähnten Anhydride nochmals in eine Tabelle eingereiht.

[3]) Das Isopropylitakonsäureanhydrid wurde Herrn Prof. Dr. Stobbe von Herrn Prof. Dr. Thiele gütigst zur Untersuchung überlassen.

[4]) Die eingeklammerten Zahlen bedeuten die Dauer der Färbung.

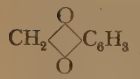
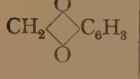
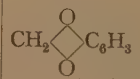
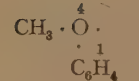
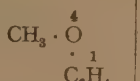
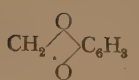
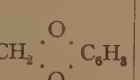
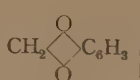
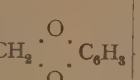
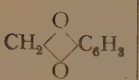
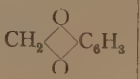
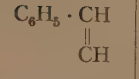
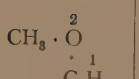
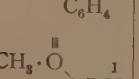
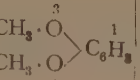
Substituenten				Verhalten gegen		
R_1	R_2	R_3	R_4	Natriumhydroxyd bei + 18°	Ammoniak	Piperidin
CH_3O / CH_3O > C_6H_3	H	H	H	gelb (9″)	eigelb	gelb
$C_3H_7 \cdot C_6H_4$	H	H	H	gelb (13″)	eigelb	gelb
C_6H_5	CH_3	H	H	gelborange (1″)	gelb	gelb
CH_3	C_6H_5	H	H	gelborange (fast momentan)	gelb	gelb
C_6H_5	H	CH_3	H	gelborange (4″)	orange	gelb
$C_6H_5 \cdot CH$ ‖ CH	H	H	H	orange (23″)	rotbraun	orange
C_6H_5	C_6H_5	H	H	rotorange (13″)	rot	orange
C_6H_4 | C_6H_4 > C		H	H	ultramarin (55″)	violett	blau

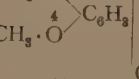


Typus der Fulgide (Butadien-$\beta.\gamma$-dikarbonsäure-anhydride).

Substituenten bei				Verhalten gegen		
R_1	R_2	R_3	R_4	Natrium-hydroxyd	Ammoniak	Piperidin
CH_3 / CH_3 > CH	H	CH_3	CH_3	farblos	farblos	farblos
CH_3	CH_3	CH_3	CH_3	„	„	„
C_6H_5	H	CH_3	CH_3 [1])	„	„	„
C_3H_7 | C_6H_4	H	CH_3	CH_3	„	„	„
C_6H_5	CH_3	CH_3	CH_3	„	„	„

[1]) Kretzschmar, Inaug.-Diss., Leipzig 1907, p. 36. Die weiße Modifikation geht in Acetonlösung langsam in die gelbe über; bei Gegenwart von Natriumhydroxyd sofort. In alkoholischer Lösung findet diese Umwandlung nicht statt.

Substituenten bei				Verhalten gegen		
R_1	R_2	R_3	R_4	Natrium-hydroxyd	Am-moniak	Piperidin
CH_3	C_6H_5	CH_3	CH_3	farblos	farblos	farblos
	H	CH_3	CH_3	„	„	„
C_6H_5	H	C_6H_5	H	„	„	„
	H	C_6H_5	CH_3	„	„	„
H		C_6H_5	CH_3	„	„	„
	H		H	„	„	„
	H		H	„	„	„
H			H	„	„	„
C_6H_5	H	C_6H_5	C_6H_5	„	„	„
	H	C_6H_5	C_6H_5	„	„	„
H		C_6H_5	C_6H_5	„	„	„
	H	C_6H_5	C_6H_5	„	„	„
	H	C_6H_5	C_6H_5	„	„	„
	H	C_6H_5	C_6H_5	„	„	„
H		C_6H_5	C_6H_5	„	„	„



Substituenten bei				Verhalten gegen		
R_1	R_2	R_3	R_4	Natrium-hydroxyd	Am-moniak	Piperidin
C_2H_5O (2) · (1) C_6H_4	H	C_6H_5	C_6H_5	farblos	farblos	farblos
NO_2 (2) | (1) C_6H_4	H	C_6H_5	C_6H_5	„	„	„
NO_2 (3) | (1) C_6H_4	H	C_6H_5	C_6H_5	„	„	„
NO_2 (4) | (1) C_6H_4	H	C_6H_5	C_6H_5	„	„	„
C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5	„	„	„

Zum Studium des Verhaltens von Anhydriden, die den charakteristischen Fulgid-Ring nicht besitzen, wurden das Zimtsäureanhydrid[1])

$$\begin{matrix} C_6H_5-CH=CH-CO \\ \qquad\qquad\quad >O \\ C_6H_5-CH=CH-CO \end{matrix}$$ | farblos | farblos | farblos

und das Phenylisokrotonsäureanhydrid[2])

$$\begin{matrix} C_6H_5\cdot CH=CH-CH_2\cdot CO \\ \qquad\qquad\qquad\quad >O \\ C_6H_5\cdot CH=CH-CH_2\cdot CO \end{matrix}$$ | farblos | farblos | farblos

untersucht.

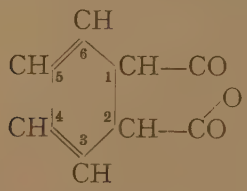
---

[1]) Berl. Ber. **21,** 3373 (1888); **34,** 186 (1901).
[2]) Berl. Ber. **37,** 3001 (1904).

d) Anhydride hydroaromatischer Dikarbonsäuren.

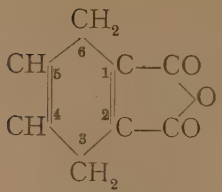
α) Dihydroderivate.

1. Dihydrophtalsäureanhydride.[1])



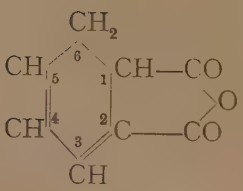
Typus des Bernsteinsäureanhydrides.

Δ trans 3.5	farblos	farblos	farblos
Δ cis 3.5	„	„	„



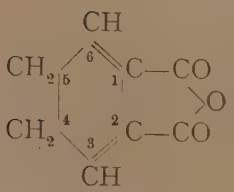
Typus des Maleinsäureanhydrides.

Δ 1.4	farblos	farblos	farblos



Typus des Itakonsäureanhydrides.

Δ 2.4	karmin	karmin	karmin

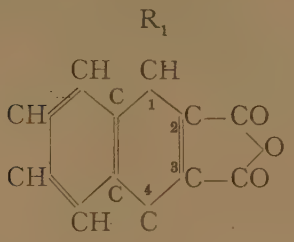


Typus der Fulgide.

Δ 2.6	orange	orange	orange

[1]) Benennung nach A. von Baeyer, s. pag. 11.

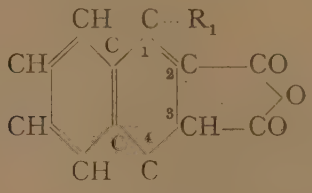
2. Dihydronaphtalin-2.3-dikarbonsäureanhydride.



Typus des Maleinsäureanhydrides.

1.4-Dihydronaphtalin-2.3-dikarbonsäureanhydrid.

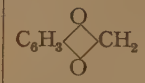
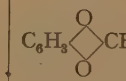
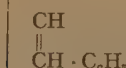
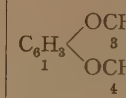
Substituenten					
R_1	R_2	R_3			
C_6H_5	C_3H_5	C_6H_5	farblos	farblos	farblos



Typus des Itakonsäureanhydrides.

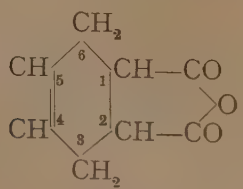
3.4-Dihydronaphtalin-2.3-dikarbonsäureanhydrid.

Substituenten bei			Verhalten gegenüber		
R_1	R_2	R_3	Natriumhydroxyd	Ammoniak	Piperidin
CH_3	CH_3	CH_3	—	rosa	—
6.7.CH_2(O·)(O·) H	CH_3	CH_3	rötlich	rosa	—
H	H	C_6H_5	—	rot	—
H	C_6H_5	H	rot	—	—
6.7.CH_3(O·)(O·) H	C_6H_5	CH_3	fleischfarben	rötlich	—
6 $CH_3 \cdot O \cdot$ H	$C_6H_4 \cdot OCH_3$ (1, 4)	H	rosa	fleischfarben	—
C_6H_5	C_6H_5	H	himbeerrot	himbeerrot	rot

Substituenten bei			Verhalten gegenüber		
R_1	R_2	R_3	Natrium-hydroxyd	Ammoniak	Piperidin
C_6H_5	H		rot	himbeerrot	rot
C_6H_5		H	„	„	„
C_6H_5		H	—	karmin	„
C_6H_5		H	—	„	„
C_6H_5		H	—	„	„
C_6H_5		H	—	„	„
C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5	himbeerrot	rubinrot	himbeerrot

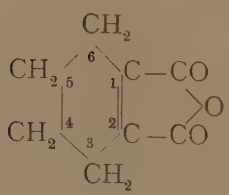
β) Tetrahydroderivate.

1. Tetrahydrophtalsäureanhydride.[1])



Typus des Bernsteinsäureanhydrides.

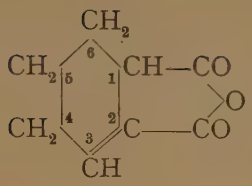
Δ trans 4	farblos	farblos	farblos
Δ cis 4	„	„	„



Typus des Maleinsäure-anhydrides.

Δ 1	farblos	farblos	farblos

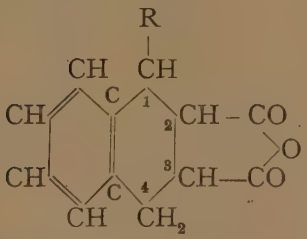
[1]) Benennung nach A. von Baeyer, s. pag. 11.



Typus des Itakonsäureanhydrides.

$\Delta^{1.2}$	gelb	gelb	gelb

2. Tetrahydronaphtalin-2.3-dikarbonsäureanhydride:

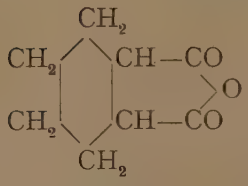


Typus des Bernsteinsäureanhydrides.

1.2.3.4-Tetrahydronaphtalin-2.3-dikarbonsäureanhydrid.

Substituent R			
C_6H_5 [1])	farblos	farblos	farblos

γ-Hexahydroderivate.



Typus der Hexahydrophtalsäureanhydride.[2])

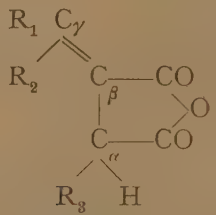
a) fumaroid	farblos	farblos	farblos
b) malenoid	„	„	„

Von den 90 angeführten Anhydriden bilden also nur 30 farbige Zwischenprodukte, und zwar:

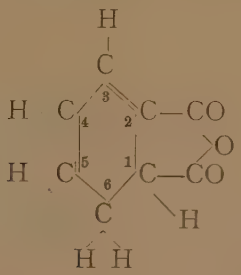
[1]) Keding, Inaug.-Diss., Leipzig 1907, pag. 101.

[2]) Benennung nach A. v. Baeyer, l. c. pag. 11.

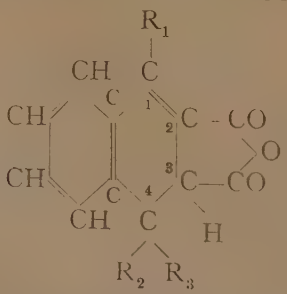
1. Sämtliche Itakonsäureanhydride nach dem Formeltypus



2. Das Δ-2.4-Dihydrophtalsäureanhydrid[1])

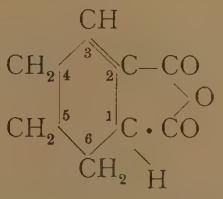


3. Sämtliche 3.4-Dihydronaphtalin-2.3-dikarbonsäureanhydride, charakterisiert durch den Typus

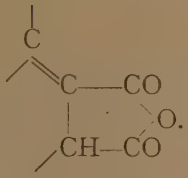


[1]) Das Δ-2.6-Dihydrophtalsäureanhydrid gibt nach den Beobachtungen eine orange Färbung. Diese unterscheidet sich aber prinzipiell von den übrigen dadurch, daß sie bestehen bleibt und weiter, daß sie auch, wie schon A. v. Baeyer (Ann. Chem. **269,** 196 [1892]) gefunden hat, beim Lösen des Anhydrides in Sodalösung auftritt. Alle übrigen unter 1—4 genannten Anhydride reagieren mit Sodalösung nicht unter Bildung farbiger Produkte. In Übereinstimmung mit A. v. Baeyer, (Ann. Chem. **269,** 197 [1892]) wurde gefunden, daß beim Ansäuern der farbigen Lösung des Anhydrides harzige Massen sich abscheiden. Es beruht also diese Farberscheinung auf ganz anderen Ursachen als wie in den von mir untersuchten Fällen.

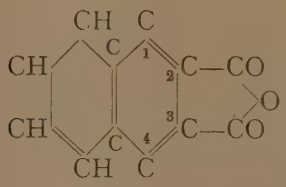
4. Das Δ-2-Tetrahydrophtalsäureanhydrid



Die Genannten sind sämtlich Verbindungen mit der Gruppierung:

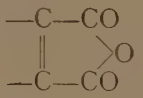


Aber auch nur diese Anhydride geben farbige Zwischenprodukte. Man beobachtet keine derartigen Produkte bei:



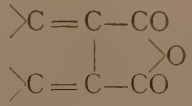
Naphtalin-2.3-dikarbonsäureanhydriden

ferner nicht bei:



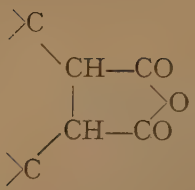
Maleinsäureanhydriden,

ferner nicht bei:



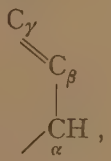
Fulgiden

und auch nicht bei:

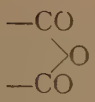


Anhydriden gesättigter Dikarbonsäuren.

Hieraus folgt also, daß zur Bildung farbiger Zwischenprodukte ein Atomkomplex erforderlich ist, bestehend aus einer aliphatischen Propenkette

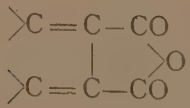


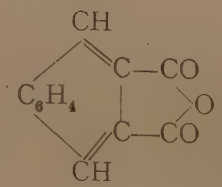
die an $\alpha.\beta$-Stelle mit



verbunden ist.

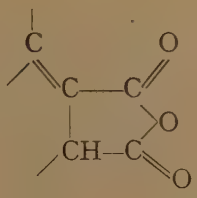
Ist die Äthylenbindung nicht aliphatischer Natur, wie in den Naphtalin-2.3-dikarbonsäureanhydriden, so bleibt die Reaktion aus. Sie bleibt ferner aus, wenn eine aliphatische Doppelbindung sich in $\alpha.\beta$-Stellung der Propenkette befindet (bei Derivaten des Maleinsäureanhydrids), wenn überhaupt keine Äthylenbindung vorhanden ist (bei Derivaten des Bernsteinsäureanhydrids) und schließlich auch, wenn kein Wasserstoffatom am α-Kohlenstoffatom vorhanden ist und dieses mit einem weiteren Kohlenstoffatom doppelt gebunden ist, wie in den Fulgiden, die in dieser Beziehung den Naphtalin-2.3-dikarbonsäureanhydriden





gleichen.

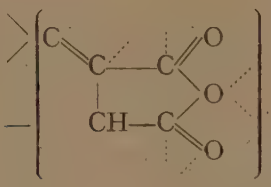
Es ist also zur Bildung farbiger Zwischenprodukte der Komplex



erforderlich.

Sucht man nach der Ursache für die Bildung der farbigen Zwischenprodukte, so könnte man annehmen, daß die Partialvalenzen des Anhydrids[1]) durch die Addition der Basen teilweise oder ganz abgesättigt werden, ohne daß eine Sprengung des Anhydridringes erfolgt. Die Möglichkeit einer solchen Anlagerung besteht sowohl für die Äthylengruppe, als auch für die Karbonylgruppe, als auch für den Sauerstoff.

Man kann diese Annahme etwa durch folgendes Schema zum Ausdruck bringen:



m-$NaOH_n$
bez. NH_3 oder $C_5H_{11}N$.

Es würde also ein besonderer Fall von Halochromie vorliegen, der ein Analogon in der Existenz farbiger Salze des Dibenzalacetons, Dimethylpyrons, der Chinone usw.[2]) hätte.

---

[1]) s. Thiele, Ann. Chem. **306**, 87; A. Werner, Beiträge zur Theorie der Affinität und Valenz. Vierteljahrsschr. d. Züricher naturf. Gesellsch. 36, 1891.

[2]) Collie u. Tickle, Proc. Lond. Chem. Soc. **75**, 710 (1895). A. v. Baeyer u. Villiger, Berl. Ber. **35**, 1189, 3013 (1902); **36**, 2774 (1903); **37**, 597, 2848, 3191 (1904); A. Werner, Berl. Ber. **34**, 3300 (1901); Ann. Chem. **322**, 296 (1902); Kehrmann u. Mattison, Berl. Ber. **35**, 1209 (1902).

A. v. Baeyer und Villiger[1]) haben gefunden, daß das Sauerstoffatom in allen Formen, in denen es in den organischen Verbindungen vorkommt, zur Salzbildung befähigt ist, daß aber solche Produkte nur erhalten werden, wenn die richtigen Bedingungen erfüllt sind. Vielleicht hat das Ringsauerstoffatom in den von mir untersuchten Fällen saure Eigenschaften. Eine solche Annahme darf nicht verwundern, seitdem P. Walden[2]) für das Dimethylpyron den amphoteren Charakter des Sauerstoffs nachgewiesen hat und auch von anderer Seite[3]) die Verbindungsmöglichkeit des Dimethylpyrons mit Säuren, Basen und Alkoholaten gefunden worden ist. Bei Verbindungen des Diäthyläthers hat Gomberg[4]) dem Sauerstoff auch negativen Charakter zugeschrieben und diese Eigenschaft findet weitere Bestätigung in den von Francesconi und Cusmanò[5]) mitgeteilten Beobachtungen, nach denen einige ungesättigte Ketone vom Typus des Dibenzalacetons mit Alkalien rötliche Färbungen liefern.

Wenn auch die vorstehenden Untersuchungen nur zu einer Hypothese über die Zusammensetzung und die Konstitution der farbigen Zwischenprodukte geführt haben, so sind sie doch bereits wertvoll bei der Entscheidung von Konstitutionsfragen. Einige Beispiele mögen dies erläutern:

1. Für das Diphenyldihydronaphtalindikarbonsäureanhydrid,[6]) welches entsteht bei der Einwirkung von Licht auf das Triphenylfulgid, kamen seinem chemischen Verhalten nach zwei Formeln in Betracht:

---

[1]) Berl. Ber. **34**, 2680 (1901).

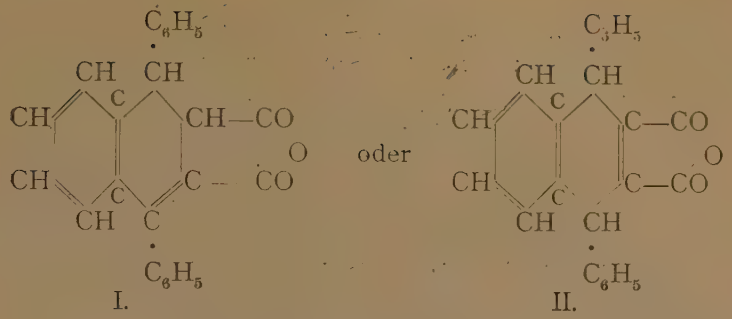
[2]) Berl. Ber. **34**, 4199 (1901); **35**, 1770 (1902).

[3]) R. Willstätter u. R. Pummerer, Berl. Ber. **37**, 3740 (1904).

[4]) J. Am. Chem. Soc. **23**, 501 (1901); Berl. Ber. **34**, 2730 (1901); **35**, 1822, 2397 (1902).

[5]) Gaz. chim. **38**, II. 70 (1908); Chem. Centr. 1908, 2, 1101.

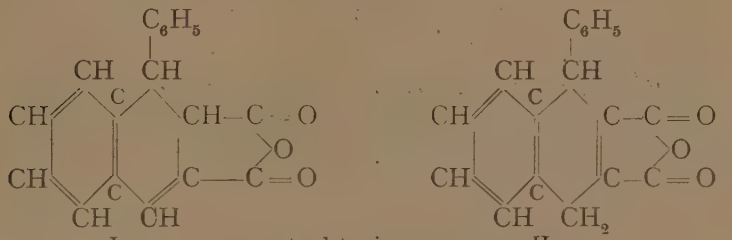
[6]) Kretzschmar, Inaug.-Diss. Leipzig 1907, pag. 23 u. 25; s. auch Keding, Inaug.-Diss. Leipzig 1907, pag. 21; Kalning, Inaug.-Diss. Leipzig 1908, pag. 18, 26, 30; Reddelien, Inaug.-Diss. Leipzig 1908, pag. 30.



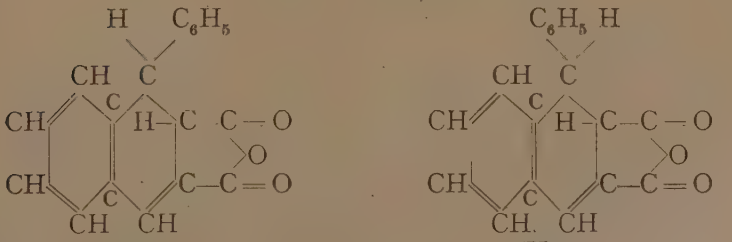
I. II.

Dieses farblose Anhydrid gibt bei der Hydrolyse vor dem farblosen Salz der zugehörigen Dikarbonsäure ein himbeerrotes Zwischenprodukt. Betrachtet man daraufhin die Atomgruppierung in beiden Formeln, so kann auf Grund obigen Befundes nur I diesem Verhalten entsprechen.

2. Durch Belichtung des Diphenylfulgides erhielten Stobbe und Naóum[1]) zwei farblose Dihydronaphtalindikarbonsäureanhydride. Für diese ist die Möglichkeit der Strukturisomerie und der Stereoisomerie vorhanden[2]).



I. strukturisomer II.



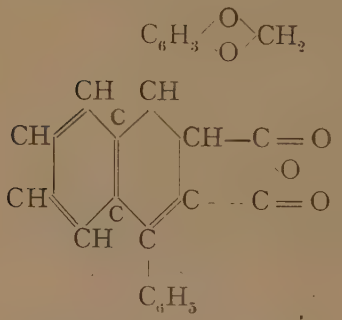
III. stereoisomer IV.

[1]) Berl. Ber. **27**, 2405 (1894); **37**, 2240 (1904).

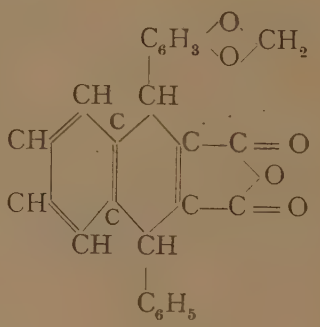
[2]) Keding, Inaug.-Diss. Leipzig 1907, pag. 24.

Bisher konnte die Entscheidung zwischen diesen Formeln nicht getroffen werden. Da sich nun aber beide Anhydride mit roter Farbe in flüssigem Ammoniak lösen, müssen beide eine $\beta.\gamma$-Propen-$\alpha.\beta$-dikarbonsäurestruktur haben; sie sind also stereoisomer im Sinne der Formeln III und IV.

3. Ganz analog, wie aus dem Diphenylfulgid, erhielten Stobbe, Kohlmann und Badenhausen aus dem Piperonyldiphenylfulgid[1]) zwei Dihydronaphtalindikarbonsäureanhydride. Stobbe und Kalning[2]) haben für beide Strukturisomerie in dem Sinne:

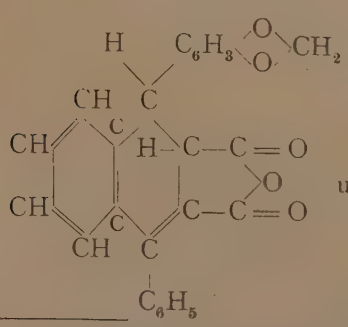


und

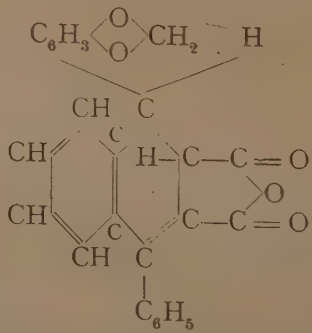


angenommen.

Da nun aber beide Anhydride farbige labile Zwischenprodukte bei der Hydrolyse liefern, müssen sie beide die gleiche Konstitution haben. Es ergibt sich hiernach für diesen Fall Stereoisomerie nach:



und

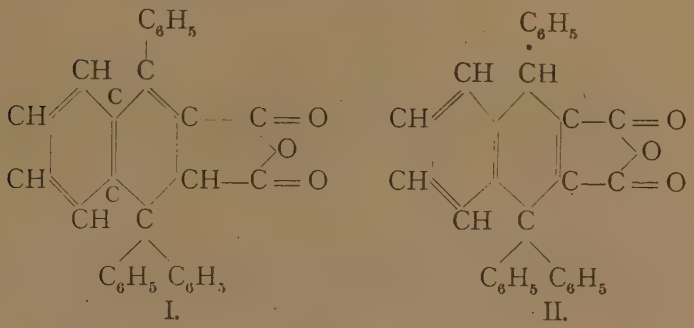


[1]) C. Kohlmann, Inaug.-Diss. Leipzig 1904; Badenhausen, Inaug.-Diss. Leipzig 1906.

[2]) Kalning, Inaug.-Diss. Leipzig 1908, pag. 18.

Auch bei der Belichtung des Tetraphenylfulgides erhielten Stobbe und Kretzschmar[1]) zwei Dihydronaphtalindikarbonsäureanhydride, ein gelbes und ein weißes.

Die einzig möglichen Formeln dafür sind:



I. II.

d. h. beide Anhydride sind strukturisomer. Daraus ergibt sich aber ohne weiteres, daß sie im Verhalten bei der Hydrolyse nicht gleich sein können. Nur eines von beiden kann befähigt sein zur Bildung von farbigen Zwischenprodukten, und zwar kommt diesem die Formel I zu.

Die Folgerung wurde bestätigt. Das weiße Anhydrid bildet einen rubinroten Zwischenkörper, seine Konstitution deckt sich also mit I. Das gelbe Anhydrid liefert keine Färbung bei der Hydrolyse; ihm kommt also Formel II zu.

5. Da diese Farbreaktionen äußerst scharf sind, so gestatten sie noch Spuren von Substanz nachzuweisen, die im Gemisch mit anderen Körpern deren physikalische Konstanten, z. B. den Schmelzpunkt gar nicht verändern. Diese Reaktionen eignen sich deshalb vorzüglich zur Feststellung der Reinheit mancher Substanzen, z. B. der Fulgide, denen leicht die durch Lichteinwirkung entstandenen isomeren Dihydronaphtalinderivate beigemengt sein können, ferner der Naphtalindikarbonsäureanhydride, die durch Oxydation

[1]) Kretzschmar, Inaug.-Diss. Leipzig 1907, pag. 27.

aus letzteren hervorgehen und daher leicht geringe Mengen nicht oxydierter Dihydronaphtalinderivate enthalten können, schließlich der Citrakonsäureanhydride, die bei Behandlung mit Basen und auch unter anderen Verhältnissen leicht in Itakonsäureanhydride umgelagert werden.[1])

[1]) Ann. Chem. **305**, 19 ff. (1899); Fittig u. Brooke.

Spezielle Untersuchungen über die Endprodukte der Einwirkung von Ammoniak auf die Anhydride.

Darstellung.

Das fein zerriebene, über Phosphorpentoxyd im Exsikkator bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Anhydrid wird in einem Schiffchen in ein Glasrohr gebracht. Das Rohr ist an einem Ende gegen die äußere Luft abgeschlossen durch zwei Trockentürme mit Calciumoxyd, durch ein Rohr mit Phosphorpentoxyd und durch eine Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure; auf dem anderen Ende durch ein Rohr mit Phosphorpentoxyd und eine Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure. Es liegt in einem Thermostaten, der auf $+100^0$, 0^0 und -17^0 eingestellt werden kann. Das ganze System ist so geschaltet, daß hinter der letzterwähnten Flasche mit konzentrierter Schwefelsäure eine Wasserstrahlpumpe Luft durch das Rohr saugen kann. Um alle Feuchtigkeit, die vom Einbringen her anhaften könnte, zu entfernen, wird ein Luftstrom durch die Anordnung gesaugt und gleichzeitig die Substanz erwärmt. Es geschieht dies durch Kochen von Wasser in dem Thermostaten, der einen Blechkasten darstellt, in welchem das Glasrohr eingedichtet liegt.

10 Stunden lang wird ein langsamer Luftstrom durch diesen Apparat gesaugt; in weiteren 14 Stunden liegt das Anhydrid zwischen den Trockenmitteln. Ist auf diese Weise das System vollkommen von Feuchtigkeit befreit, so werden die Schwefelsäureflaschen entfernt, sodaß das Anhydrid auf beiden Seiten nur durch die Rohre mit

Phosphorpentoxyd von der äußeren Luft abgeschlossen ist. Nun wird Ammoniak herüber geleitet. Auf Seite der Trockentürme werden zwei weitere angeschlossen und schließlich noch jenseits eine Waschflasche mit flüssigem Paraffin zur Regulierung des Stromes. Das Ammoniak wird somit in vier Türmen, beschickt mit Calciumoxyd, getrocknet, außerdem wirkt auch das aus Phosphorpentoxyd und Ammoniak entstehende Produkt hygroskopisch.[1])

1. Itakonsäureanhydrid und Ammoniak.

Beim Überleiten des Ammoniaks über das auf -17^0 abgekühlte weiße Anhydrid färbt sich dieses sofort gelb. Nach längerem Überleiten resultiert eine zähe amorphe Masse. Das Maximum der Gewichtszunahme ist bei den einzelnen Versuchen sehr verschieden. Alle Versuche, aus der erhaltenen Substanz ein einheitliches Produkt zu isolieren, waren ergebnislos.

Zu dem gleichen Resultat gelangt man, wenn man bei $+17^0$ Ammoniak über das trockene Anhydrid leitet.

Leitet man bei $+17^0$ Ammoniak in eine ätherische Suspension des Anhydrides, so fällt das Ammoniumsalz der Itakonaminsäure aus.

$$H_2 \cdot C = C(CH_2-CO \cdot NH_2)-COONH_4 \quad \text{oder} \quad H_2C = C(CH_2-COONH_4)-CO \cdot NH_2$$

0,2660 g Salz, im Exsikkator über Calciumoxyd getrocknet, brauchten (nach Kjeldahl) 35,9 ccm $\frac{n}{10}$ Schwefelsäure.

$C_5H_{10}O_3N_2$: Ber. N 19,18%
Gef. N 18,90%.

Das Salz ist sehr hygroskopisch. Beim Versetzen der wässrigen Lösung mit wenig konzentrierter Salzsäure und

[1]) Baker, J. Lond. Chem. Soc. 1894, 614.

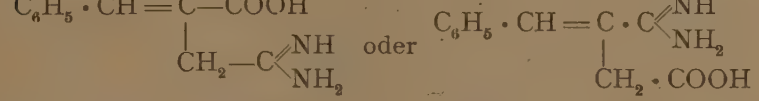
Eindunsten im Vakuum über Calciumoxyd, erhält man die Itakonsäure. Fp. 161°. Die Aminosäure konnte nicht isoliert werden.

2. Phenylitakonsäureanhydrid und Ammoniak.

Wird über das auf —17° abgekühlte Anhydrid trockenes Ammoniak geleitet, so färbt sich das Anhydrid sofort gelb. Erst nach 17 Stunden tritt vollständige Aufhellung ein.

Das entstandene Produkt ist ein Gemisch der Ammoniumsalze der Phenylitakonamidinsäure und der Phenylitakonsäure.

Durch Ansäuern der wässrigen Lösung dieser Salze fällt das Säuregemisch aus, aus welchem die reine Phenylitakonamidinsäure nicht erhalten werden konnte.

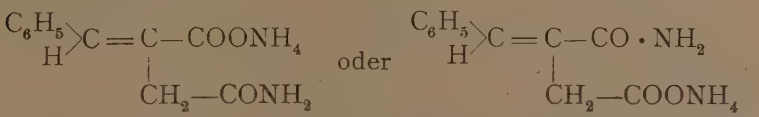


Das Silbersalz fällt aus beim Versetzen einer wässrigen Silbernitratlösung mit der wässrigen Lösung des obigen Salzgemisches.

0,1204 g exsikkatortrockenes Salz lieferten 0,0146 g Silber.

$C_{10}H_{10}O_2N_2Ag$: Ber. Ag 34,72%
Gef. Ag 34,55%.

Befindet sich das Anhydrid in ätherischer Suspension, so fällt Ammoniak bei +17° das Ammoniumsalz der Phenylitakonaminosäure aus.



0,2418 g Salz, exsikkatortrocken, brauchten (nach Kjeldahl) 21,7 ccm $\frac{n}{10}$ Schwefelsäure.

$C_{11}H_{14}O_3N_2$: Ber. N 12,62%
Gef. N 12,57%.

Aus der wässrigen Lösung des Salzes wird nach dem Ansäuern die Aminosäure gefällt.

Sie ist schwer löslich in Äther und schmilzt bei 187°. Bei längerem Stehen mit verdünnten Säuern, schneller beim Kochen, wird daraus die Phenylitakonsäure erhalten.

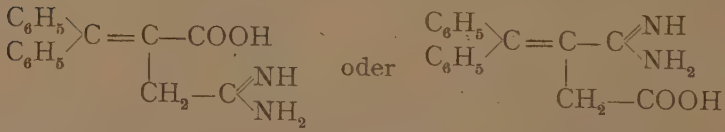
3. Diphenylitakonsäureanhydrid und Ammoniak.

Beim Überleiten des Ammoniaks erhält das vorher weiße Anhydrid, das auf —17° abgekühlt ist, zuerst eine gelbe, dann orange und schließlich rotorange Färbung, die bei dieser Temperatur mehrere Stunden hindurch beständig ist.

Wird die orangefarbene Substanz in absoluten Äther eingetragen, so geht unter sofortiger Entfärbung ein Teil in Lösung, während ein anderer Teil als weißes Pulver niederfällt. Der gelöste Anteil ist unverändertes Diphenylitakonsäureanhydrid, Schmelzpunkt 151°.

Das weiße unlösliche Pulver ist ein Ammoniumsalz, das in Wasser leicht löslich ist und das beim Ansäuern die Diphenylitakonamidinsäure liefert.

Die Diphenylitakonamidinsäure.



Die Säure wird aus absolutem Äther und aus Benzol umkristallisiert. Der Schmelzpunkt liegt bei 142°.

I. 0,1456 g, im Exsikkator über Calciumoxyd und Paraffin getrocknete Säure lieferten: 0,3851 g CO_2 und 0,0680 g H_2O.

II. 0,1293 g Säure lieferten 0,3411 g CO_2 und 0,0618 g H_2O.

III. 0,1753 g exsikkatortrockene Säure verbrauchten (nach Kjeldahl) 12,3 ccm $\frac{n}{10}$ Schwefelsäure.

IV. 0,0972 g exsikkatortrockene Säure verbrauchten (nach Kjeldahl) 6,8 ccm $\frac{n}{10}$ Schwefelsäure.

$C_{17}H_{16}O_2N_2$: Ber. C 72,86 H 5,71 N 10,00%
Gef. C 72,13 71,95 H 5,15 5,32 N 9,82 9,79%.

Salze der Diphenylitakonamidinsäure.

Das Ammoniumsalz entsteht bei Behandlung von Diphenylitakonsäureanhydrid mit Ammoniak unter Ausschluß von Wasser.

0,6768 g exsikkatortrockenes Salz brauchten 22,9 ccm $\frac{n}{10}$ Schwefelsäure.

$C_{17}H_{19}O_2N_3$: Ber. NH_4 6,06%
Gef. NH_4 6,09%.

Das Silbersalz fällt aus beim Versetzen einer wässrigen Silbernitratlösung mit einer wässrigen Lösung des Ammoniumsalzes.

0,1470 g exsikkatortrockenes Salz lieferten 0,0407 g Silber.

$C_{17}H_{15}O_2N_2Ag$: Ber. Ag 27,90%
Gef. Ag 27,80%.

Beim Auflösen in heißen wässrigen Flüssigkeiten, auch bei Erwärmung an feuchter Luft, geht die Diphenylitakonamidinsäure über in die Diphenylitakonsäure.

Diese kristallisiert aus heißem Wasser in silberglänzenden Blättchen, die bei 162° schmelzen.

I. 0,1563 g exsikkatortrockene Säure lieferten 0,4118 g CO_2 und 0,0749 g H_2O.

II. 0,1907 g Substanz lieferten 0,5052 g CO_2 und 0,0871 g H_2O.

$C_{17}H_{14}O_4$: Ber. C 72,34 H 4,97%
Gef. C 71,85 72,20 H 5,31 5,10%

Je nach Länge der Einwirkung des Ammoniaks auf das Anhydrid besteht das Reaktionsprodukt aus wechselnden Mengen unveränderten Anhydrides und des diphenylitakonamidinsauren Ammoniums. Über die Zunahme der Ammoniakabsorption mit wachsender Zeit gibt folgende Zusammenstellung Aufschluß:

0,1841 g Anhydrid haben aufgenommen nach 10 Minuten 0,0016 g Ammoniak = 0,8%.

Färbung der Substanz: gelb.

0,2055 g Anhydrid nach 20 Minuten 0,0114 g Ammoniak = 5,5%.

Färbung der Substanz: gelborange.

0,1783 g Anhydrid nach 30 Minuten 0,0134 g Ammoniak = 7,5%.

Färbung der Substanz: rotorange.

0,1571 g Anhydrid nach 40 Minuten 0,0618 g Ammoniak = 33,6%.

Färbung der Substanz: rotorange.

0,2548 g Anhydrid nach 50 Minuten 0,0874 g Ammoniak = 34,4%.

Färbung der Substanz: rotorange.

0,1625 g Anhydrid nach 60 Minuten 0,0752 g Ammoniak = 46,4%.

Färbung der Substanz: rotorange.

Nach längerem Überleiten hellt sich der Schiffchen-inhalt auf, nach 13 Stunden ist die Substanz wieder weiß. Das Reaktionsprodukt ist nun nur das Ammoniumsalz der Diphenylitakonamidinsäure.

I. 0,6283 g Anhydrid haben aufgenommen 0,1192 g Ammoniak.

II. 0,5721 g Anhydrid haben aufgenommen 0,1103 g Ammoniak.

III. 0,5534 g Anhydrid haben aufgenommen 0,1086 g Ammoniak.

$C_{17}H_{12}O_3 + 3NH_3$: Ber. $3NH_3$ 51,0; Gef. 50,1 50,9 51,8%.

Weitere Gewichtszunahme hat nicht statt.

Wird in gleicher Weise das Anhydrid bei +17° mit Ammoniak behandelt, so ist während der ganzen Zeit der Einwirkung die Bildung eines farbigen Körpers nicht zu bemerken. Nach 23stündigem Überleiten ist das Maximum

der Ammoniakaufnahme erreicht, ebenfalls 3 Mol. Ammoniak auf 1 Mol. Anhydrid.

I. 0,3130 g Anhydrid haben aufgenommen 0,0602 g Ammoniak.

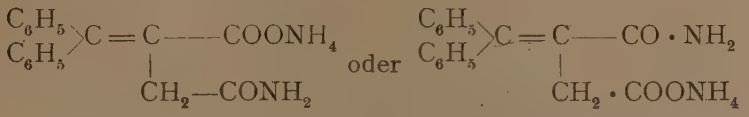
II. 0,3651 g Anhydrid haben aufgenommen 0,0694 g Ammoniak.

$C_{17}H_{12}O_3 + 3NH_3$: Ber. $3NH_3$ 51,00
Gef. $3NH_3$ 50,8 50,2%.

Das resultierende Produkt ist das Ammoniumsalz der Diphenylitakonamidinsäure.

Läßt man flüssiges Ammoniak auf das Anhydrid in absolut ätherischer Suspension einwirken, so wird sofort das rotorange Zwischenprodukt gebildet und dieses löst sich im flüssigen Ammoniak mit roter Farbe auf. Die Lösung kann von dem farblosen Äther leicht getrennt werden. Sie hellt sich allmählich auf; nach Abdunsten des Ammoniaks hinterbleibt das Ammoniumsalz der Diphenylitakonamidinsäure. Im. Äther ist nichts gelöst.

Leitet man Ammoniak in eine ätherische Suspension des Anhydrides bei +17°, so fällt nicht das Ammoniumsalz der Diphenylitakonamidinsäure, sondern das der Diphenylitakonaminsäure nieder.



0,2109 g exsikkatortrockenes Salz brauchten (nach Kjeldahl) 14,0 ccm $\frac{n}{10}$ Schwefelsäure.

$C_{17}H_{18}O_3N_2$: Ber. N 9,39%
Gef. N 9,29%.

Beim Ansäuern der wässrigen Lösung des Salzes fällt die Aminosäure aus, die nach dem Umkristallisieren aus Äther bei 134° schmilzt. Beim Kochen mit verdünnten Säuren erhält man daraus die Diphenylitakonsäure.

4. Bernsteinsäureanhydrid und Ammoniak.

Bei erschöpfender Behandlung des festen Anhydrides mit Ammoniak bei —17° werden 25,9% Ammoniak addiert. Eine Färbung wurde nicht beobachtet.

Beim Eintragen des Reaktionsproduktes in Aceton geht unverändertes Anhydrid in Lösung, während das Ammoniumsalz der Succinaminsäure niederfällt.

0,5572 g Anhydrid lieferten 0,7456 g Salz.

$C_4H_{10}O_3N_2$: Ber. $2NH_3$ 25,38%
Gef. $2NH_3$ 25,27%.

Vermittelst Äther kann man aus der angesäuerten wässrigen Lösung des Salzes die Succinaminsäure extrahieren. Sie schmilzt bei 154°.

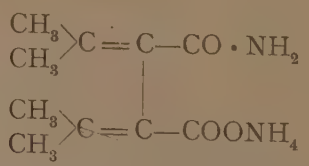
Wird das Anhydrid in wässrigem Ammoniak gelöst und diese Lösung mit wässriger Silbernitratlösung versetzt, so erhält man das Silbersalz der Succinaminsäure.[1])

5. Maleinsäureanhydrid und Ammoniak.

Leitet man trockenes Ammoniak in eine Benzollösung des Anhydrides, so erhält man das Ammoniumsalz der Maleinaminsäure.[2])

6. Tetramethylfulgid und Ammoniak.

Beim Einleiten von Ammoniak in die ätherische Lösung des Fulgides bei +17° fällt das weiße Ammoniumsalz der Tetramethylfulgenaminosäure aus.



[1]) Hoogewerf, van Dorp, Rec. trav. chim. **18**, 361 (1899).
[2]) Anschütz, Ann. Chem. **259**, 138 (1890).

0,2136 g des exsikkatortrockenen Salzes brauchten (nach Kjeldahl) 19,8 ccm $\frac{n}{10}$ Schwefelsäure.

$$C_{10}H_{18}O_3N_2: \quad \text{Ber. N } 13{,}08\,\% \quad \text{Gef. N } 12{,}94\,\%.$$

Die freie Aminosäure konnte nicht erhalten werden. Beim Ansäuern der wässrigen Lösung des Ammoniumsalzes resultiert die Tetramethylfulgensäure, die der Lösung mit Äther entzogen wird. Schmelzpunkt 230°.

7. *α*-Phenyl-*α.δδ*-trimethylfulgid und Ammoniak.

Aus der ätherischen Lösung des Fulgides fällt Ammoniak bei +17° ein weißes Ammoniumsalz.

Das zur Verfügung stehende Material reichte zu einer Analyse nicht aus.

8. *α.δ*-Diphenylfulgid und Ammoniak.

Wird Ammoniak bei +17° in die ätherische Suspension des gelben Fulgides eingeleitet, so fällt das weiße Ammoniumsalz der Diphenylfulgenaminosäure aus.

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \cdot CH = C - CO \cdot NH_2 \\ \qquad\qquad\quad\;\, | \\ C_6H_5 \cdot CH = C - COONH_4 \end{array}$$

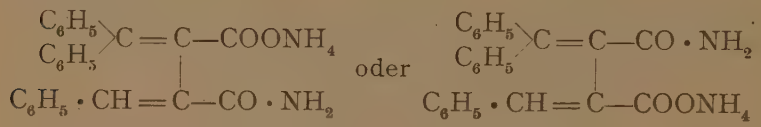
0,1942 g exsikkatortrockenes Salz brauchten (nach Kjeldahl) 12,8 ccm $\frac{n}{10}$ Schwefelsäure.

$$C_{18}H_{18}O_3N_2: \quad \text{Ber. N } 9{,}06\,\% \quad \text{Gef. N } 9{,}15\,\%.$$

Aus diesem Ammoniumsalze kann die Aminosäure erhalten werden. Sie schmilzt bei 185°. Durch Kochen mit verdünnten Säuren wird sie nicht verändert; durch Digerieren mit Natronlauge entsteht das Natriumsalz der Diphenylfulgensäure.

9. $\alpha.\delta\delta$-Triphenylfulgid und Ammoniak.

Leitet man Ammoniak bei +17° in die Suspension des rotorangefarbigen Fulgides in Benzol[1]) so wird dieses nach und nach aufgelöst; in dem Maße, als das weiße Ammoniumsalz der Triphenylfulgenaminosäure ausfällt, entfärbt sich die Lösung.



0,2707 g exsikkatortrockenes Salz brauchten (nach Kjeldahl) 13,7 ccm $\frac{n}{10}$ Schwefelsäure.

$C_{24}H_{22}O_3N_2$: Ber. N 7,26%
Gef. N 7,09%.

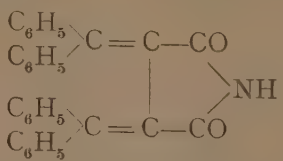
Aus der wässrigen Lösung des Salzes fällt beim Ansäuern die Aminosäure aus.

Die Säure ist in Äther leicht löslich. Beim Kochen mit verdünnten Säuren erhält man daraus die Triphenylfulgensäure.

10. Tetraphenylfulgid und Ammoniak.

Beim Einleiten von Ammoniak in die ätherische Suspension des roten Fulgides geht dieses mit grüngelber Farbe in Lösung. Eine Ausfällung tritt nicht ein.

Beim Abdunsten des Äthers hinterbleibt das Imid der Tetraphenylfulgensäure. Es schmilzt bei 128°.



[1]) Das Anhydrid ist in Äther sehr wenig löslich und reagiert demzufolge in ätherischer Suspension mit Ammoniak sehr langsam.

I. 0,4693 g exsikkatortrockene Substanz brauchten 11,4 ccm $\frac{n}{10}$ Schwefelsäure (nach Kjeldahl).

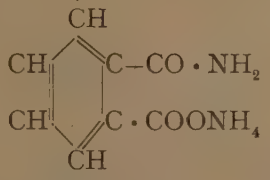
II. 0,2232 g exsikkatortrockene Substanz brauchten 5,4 ccm $\frac{n}{10}$ Schwefelsäure.

$C_{30}H_{21}O_2N$: Ber. N 3,28 %
Gef. N 3,40 % 3,36 %.

11. Phtalsäureanhydrid und Ammoniak.

Bei Einwirkung trockenen Ammoniaks auf das Anhydrid bei —17° ist nach 17 Stunden das Maximum der Addition erreicht. Ein farbiges Produkt wird nicht beobachtet.

Das entstandene Produkt ist das Ammoniumsalz der Phtalaminsäure.



I. 0,2240 g Anhydrid wogen nach Überleiten von Ammoniak 0,2751 g.

II. 0,2232 g Anhydrid wogen nach Überleiten von Ammoniak 0,2731 g.

$C_8H_{10}O_3N_2$: Ber. $2NH_3$ 22,99 %
Gef. $2NH_3$ 22,81 % 22,35 %.

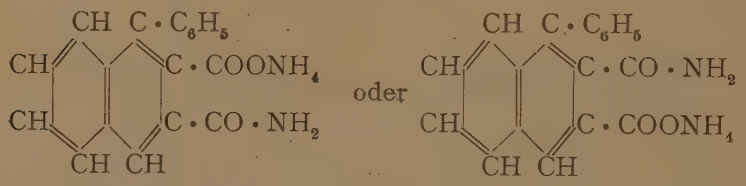
Aus der konzentrierten wässrigen Lösung dieses Salzes scheiden sich bei Zusatz von wenig konzentrierter Säure nach und nach Kristalle der Phtalaminsäure aus. Schmelzpunkt 148°.

Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung des Anhydrides mit Ammoniak entsteht ebenfalls das Ammoniumsalz der Phtalaminsäure.[1])

[1]) Laurent, J. chim. phys. **48**, 589 (1847).

12. 1-Phenylnaphtalin-2.3-dikarbonsäureanhydrid und Ammoniak.[1])

Beim Einleiten von Ammoniak in die ätherische Suspension des Anhydrides fällt das weiße Ammoniumsalz der 1-Phenylnaphtalin-2.3-dikarbonaminosäure aus.



0,1147 g exsikkatortrockenes Salz brauchten 7,5 ccm $\frac{n}{10}$ Schwefelsäure (nach Kjeldahl).

$C_{18}H_{16}O_3N_2$: Ber. N 9,09%
Gef. N 9,15%.

Beim Ansäuern der wässrigen Lösung dieses Salzes fällt die Aminosäure aus.

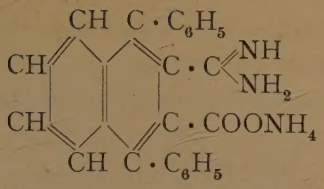
Die Säure löst sich leicht in Äther. Beim Stehen mit verdünnten Säuren verwandelt sie sich leicht in die 1-Phenylnaphtalin-2.3-dikarbonsäure, wie schon Lanser[2]) beobachtet hat. Sie verwandelt sich beim Erhitzen in ihr Anhydrid, das bei 254° schmilzt.

13. 1.4-Diphenylnaphtalin-2.3-dikarbonsäureanhydrid und Ammoniak.[3])

Läßt man auf das feste Anhydrid bei −17° trockenes Ammoniak einwirken, so werden ohne Bildung eines farbigen Zwischenproduktes 3 Mol. Ammoniak pro 1 Mol. Anhydrid addiert; es entsteht das Ammoniumsalz der 1.4-Diphenylnaphtalin-2.3-Dikarbonamidinsäure

---

[1]) loc. cit. pag. 32 dieser Arbeit.
[2]) Berl. Ber. **37**, 1410 (1904).
[3]) loc. cit. pag. 32 dieser Arbeit.



I. 0,2064 g Anhydrid wogen nach dem Überleiten von Ammoniak 0,2359 g.

II. 0,1480 g Anhydrid wogen nach dem Überleiten von Ammoniak 0,1692 g.

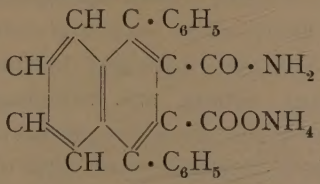
$C_{24}H_{14}O_3$: Ber. $3\,NH_3$ 51,0 %
Gef. 50,0 50,1 %.

Die freie Säure ist gegen Wasser nicht beständig. Das Silbersalz fällt aus, wenn man eine wässrige Lösung von salpetersaurem Silber mit der wässrigen Lösung des Ammoniumsalzes versetzt.

0,1236 g exsikkatortrockenes Salz gaben 0,0281 g Silber.

$C_{24}H_{17}O_2N_2Ag$: Ber. Ag 22,84 %
Gef. Ag 22,72 %.

Beim Einleiten von Ammoniak in die ätherische Suspension bei +17° fällt das Ammoniumsalz der 1.4-Diphenylnaphtalin-2.3-dikarbonaminosäure aus.



0,1844 g exsikkatortrockenes Salz brauchten 9,5 ccm $\frac{n}{10}$ Schwefelsäure (nach Kjeldahl).

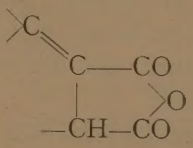
$C_{24}H_{20}O_3N_2$: Ber. N 7,04 %
Gef. N 7,21 %.

Die Aminosäure kann aus der kalten wässrigen Lösung durch Ansäuern und Ausschütteln mit Äther erhalten werden.

An feuchter Luft, schneller beim Stehen mit verdünnten Säuren, verwandelt sie sich in die 1.4-Diphenylnaphtalindikarbonsäure. Schmelzpunkt 276°.

Zusammenfassung.

1. Bei der Einwirkung von Natronlauge auf die Anhydride der Itakonsäuren, einiger Di- und Tetrahydrophtalsäuren, der Dihydronaphtalin-2.3-dikarbonsäuren, die sämtlich den Atomkomplex



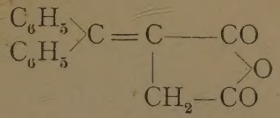
enthalten, treten vor der Bildung der farblosen Salze der zugehörigen Dikarbonsäuren sehr labile farbige Zwischenprodukte auf, die nicht in einheitlicher Form isoliert werden konnten.

2. Die Existenzdauer dieser farbigen Produkte ist abhängig von der Temperatur und von dem Lösungsmittel, in dem die Base und das Anhydrid miteinander reagieren. Tiefere Temperatur erhöht die Stabilität. Aceton und Alkohol konservieren die Zwischenprodukte; Äther, Benzol, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff wirken entgegengesetzt.

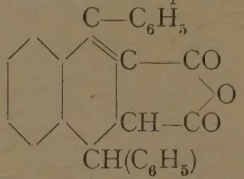
3. Ebenso wie Natronlauge erzeugen auch Ammoniak und die organischen Stickstoffbasen die farbigen Zwischenprodukte. Je stärker die Base, desto anhaltender die Farberscheinungen.

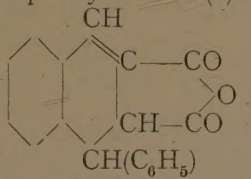
4. Die Farbe der Zwischenprodukte ist sehr verschieden: gelb, orange, rot, violett und blau. Ihre Nuance hängt ab von der Natur des Anhydrides. Dihydronaphtalindikarbonsäureanhydride bilden ganz allgemein tieferfarbige

Zwischenprodukte als Itakonsäureanhydride und Dihydrophtalsäureanhydride. Je größer die Zahl der Aryle, desto tiefer die Farbnuance. Diphenylitakonsäureanhydrid



verursacht z. B. eine tiefere Färbung als das entsprechende Monophenyl- oder Alkylitakonsäureanhydrid; 1.4-Diphenyldihydronaphtalindikarbonsäureanhydrid (1) z. B. eine tiefere Färbung als das entsprechende Monophenylderivat (2).

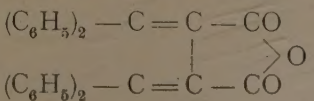
(1) 

(2) 

Die Aryle wirken also auch hier, wie in allen anderen Fällen bathochrom.

5. Die Anhydride der gesättigten aliphatischen und cyklischen Dikarbonsäuren, der nicht hydrierten aromatischen Dikarbonsäuren, ferner die an sich schon farbigen Fulgide geben mit Basen keine farbigen labilen Produkte.

6. Die Endprodukte der Reaktion zwischen Basen und Anhydriden sind je nach den Versuchsbedingungen verschieden. Mit Natronlauge und Piperidin entstehen stets die Natrium- und Piperidinsalze der Dikarbonsäuren. Trockenes, gasförmiges oder verflüssigtes Ammoniak erzeugt meist die Ammoniumsalze von Aminosäuren; nur mit Monophenyl- und Diphenylitakonsäureanhydrid, mit 1.4-Diphenylnaphtalindikarbonsäureanhydrid bildet trockenes Ammoniak die Ammoniumsalze von Amidinsäuren. Ein Imid wurde nur einmal beobachtet beim Überleiten von Ammoniak über das dunkelrote Tetraphenylfulgid



Lebenslauf.

Ich, Philibert Hermann Reichel, ev.-luth. Konfession bin geboren am 28. November 1886 in Grimma, Kgr. Sachsen. Nach dreijährigem Besuch der höheren Bürgerschule und darauffolgendem sechsjährigen der Realschule meiner Heimatstadt, bezog ich Ostern 1902 die chemische Abteilung der Königl. Gewerbeakademie zu Chemnitz. Michaelis 1905 erhielt ich das Zeugnis der Reife und war dann ein Jahr lang Chemiker bei der Continental-Caoutchouc- und Gutta-percha-Comp. in Hannover. Seit 1906 studiere ich an der Universität Leipzig Chemie. Im Januar bez. Juni 1907 unterzog ich mich dem Verbandsexamen.